# Zur Kenntnis

der

# Reactionen des Sulfurylchlorids

mit

# aromatischen Kohlenwasserstoffen, Thiophen und einigen Derivaten der Fettreihe.

---

**Inaugural-Dissertation**

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

**Otto Eberhard**

aus Ludwigslust i. M.

---

**Rostock.**

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem

verehrten Lehrer

# Herrn Professor Dr. Töhl

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0138

# Einleitung.

Das Sulfurylchlorid $SO_2Cl_2$ wurde zuerst von Regnault[1]) dargestellt, welcher dasselbe erhielt, als er Schwefligsäureanhydrid und Chlor im Sonnenlichte zusammenbrachte. Leichter noch konnte er die Vereinigung beider Gase erreichen, wenn er Aethylen hinzuführte; jedoch war es dann nicht möglich, das Sulfurylchlorid von dem gleichzeitig gebildeten Aethylenchlorid zu trennen. Regnault giebt den Siedepunkt des Sulfurylchlorids zu 77° an. Eine Dampfdichtebestimmung, welche derselbe ausführte, ergab sehr nahe die von der Theorie verlangte Grösse 4,6633; das spez. Gewicht bestimmte er zu 1,66 bei 20° Celsius. Einige Zeit später gab Melsens[2]) zwei neue Darstellungsmethoden an, welche die Vereinigung von $SO_2$ und $Cl_2$ dadurch erzielten, dass entweder beide Gase über frisch ausgeglühte Kohle, oder beide in Eisessig geleitet wurden. Williamson[3]) und Schiff wollten das Sulfurylchlorid durch Einwirkung von $PCl_5$ auf $SO_3$ oder $H_2SO_4$ erhalten haben, jedoch zeigte Michaelis[4]) später, dass bei diesen Reactionen nur das Chlorid

---

[1]) Ann. chim. phys. 69, 170. J. pr. 18, 93 u. 19, 243.
[2]) C. rend. 76, 92.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 92, 242 u. 102, 111. Phil. Mag. 7, 365.
[4]) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, 233 u. 292.

der Pyroschwefelsäure $S_2O_5Cl_2$ entsteht. Auch die Angaben von Carius[1]), welcher die Einwirkung von $PCl_5$ und $PCl_3O$ auf Bleisulfat untersuchte und dabei Sulfurylchlorid erhalten zu haben glaubte, erwiesen sich als nicht richtig. Es stellte sich vielmehr heraus, dass $POCl_3$ überhaupt ohne Einwirkung auf $PbSO_4$ ist, und dass $PCl_5$ die Bildung von $PbCl_2$ und $SO_2$ bewirkt. Durch Einwirkung eines anderen Chlorids, nämlich des Bortrichlorids auf $SO_3$, erhielt Gustavson[2]) das Sulfurylchlorid und zwar nach folgender Gleichung:

$$2\,BCl_3+4\,SO_3 = 3\,SO_2Cl_2+SO_3B_2O_3.$$

Dagegen reagirte Siliciumtetrachlorid wiederum in dem Sinne, dass sich $S_2O_5Cl_2$ bildete. Auch durch allmählige Zersetzung des Schwefeloxytetrachlorids $S_2O_3Cl_4$ entsteht neben $SOCl_2$ Sulfurylchlorid, wie dies durch A. Michaelis[3]) und C. Mathias bewiesen wurde.

Das Schwefeloxytetrachlorid zerfällt nach der Gleichung:

$$S_2O_3Cl_4 = SOCl_2+SO_2Cl_2.$$

Bei seinen Versuchen mit Schwefelsäurechlorhydrin hatte schon Williamson[4]) bemerkt, dass sich bei jedesmaliger Destillation dieses Körpers ein geringer Anteil zersetzt und Sulfurylchlorid bildet. Daraufhin wurde diese Reaktion eingehender von P. Behrend[5]) untersucht, welcher fand, dass bei einer Temperatur von 170—180° innerhalb 10 bis 12 Stunden das Schwefelsäurechlorhydrin zum grössten Teil in $SO_2Cl_2$ und $H_2SO_4$ übergegangen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 106, 291.
[2]) Ber. 5, 332a u. 6, 10a.
[3]) Ber. 6, 1452.
[4]) J. pr. 73, 73.
[5]) Ber. 8, 1004.

war. Nach Beckurts und Otto[1]) ist jedoch die Ausbeute an Sulfurylchlorid bei dieser Reaktion bedeutend geringer, als dies von Behrend angegeben war. Es hatte sich nämlich eine reichliche Menge Chlor und Schwefligsäureanhydrid gebildet, so dass diese Chemiker annehmen, $SO_3HCl$ zerfalle erst in

$$\begin{matrix} SO_2OH \\ | \\ SO_2OH \end{matrix} \quad \text{und } Cl_2,$$

die Dithionsäure dann in $SO_2$ und $H_2SO_4$, und nun erst vereinige sich ein Teil des Chlors mit $SO_2$ zu $SO_2Cl_2$. Was die practische Darstellung des Sulfurylchlorids anbetrifft, so behauptet Behrend[2]), die früher von Melsens angegebene Methode sei deshalb nicht brauchbar, weil sich das Sulfurylchlorid nicht von der Essigsäure und deren Chlorirungsproducten trennen lasse; nach Clausnitzer[3]) jedoch, welcher gleichfalls diese Methode eingehend prüfte, ist dieselbe bei weitem die bequemste. Das gleiche kann auch ich bestätigen, obwohl ich die Melsens'sche Methode etwas modificirt anwandte. Eine letzte Art der Darstellung des $SO_2Cl_2$ ist die von H. Schulz[4]) angegebene, welcher abwechselnd $SO_2$ und $Cl_2$ über Kampfer leitet. Wie ich mich selbst überzeugte, ist diese Darstellungsweise wenig ergiebig. Die von mir zur Herstellung des Sulfurylchlorids angewandte Methode war die Melsens'sche; die vorhin erwähnte Abänderung war nur die, dass ich die getrockneten Gase in ein Rohr zusammenleitete und sie erst, nachdem sie zusammen ein etwa 30 cm langes Rohr passirt hatten, in Eisessig eintreten liess.

---

[1]) Ber. 11, 2058.
[2]) J. pr. N. F. 20. 382.
[3]) Ber. 11, 2010.
[4]) J. pr. 23, 351. Ber. 14, 989, 2225.

Im Folgenden will ich kurz den weiteren Gang der Darstellung angeben: Die also vorher gemischten Gase liess ich in eine enge Waschflasche eintreten, in welcher sich etwa 40 g Eisessig befanden. Es kommt zuerst nämlich wesentlich darauf an, dass die Schicht des Eisessigs möglichst hoch ist, ohne dass dadurch zuviel Eisessig angewandt werden muss. Ist dann einmal der Process eingeleitet, so wird, falls man die Zufuhr der Gase richtig regulirt, die gesammte Menge zu $SO_2Cl_2$ condensirt, so dass durch eine zweite, mit etwas Eisessig gefüllte und hinter die erste geschaltete Waschflasche keine Gasblasen hindurchgehen. Hatte sich nun soviel $SO_2Cl_2$ gebildet, dass die Waschflasche fast gefüllt war, so gab ich die Flüssigkeit rasch in eine geräumige Waschflasche von etwa 1,5 Liter Inhalt und setzte das Durchleiten der Gase fort. Da sich die Flüssigkeit besonders zuerst stark erwärmte, so kühlte ich erst mit Eis, dann aber nur noch mit Wasser. Endlich kommt es, wie ich durch mehrere Versuche erfahren habe, nicht darauf an, dass der verwandte Eisessig völlig wasserfrei ist; jedoch ist zur Erreichung einer guten Ausbeute nötig, die übrigen Bedingungen inne zu halten. Zuletzt will ich noch bemerken, dass man bei gut verlaufender Reaction die Zufuhr von $SO_2+Cl_2$ beliebig steigern kann, ohne dass dadurch die Ausbeute geringer wird; es scheint im Gegenteil nötig zu sein, dass die Gaszufuhr unter eine gewisse Grenze nicht herabsinkt. Nach der beschriebenen Methode erhält man leicht im Laboratorium 1—2 Kilo rohes Sulfurylchlorid an einem Tage. Die weitere Reinigung bewirkte ich dadurch, dass ich das Rohproduct aus dem Wasserbade mittelst eines, mit einem $^3/_4$ Meter hohen Glasperlenaufsatze versehenen Rundkolbens fraktionirte. In vorliegendem Falle wurden 1,5 Kilo des Roh-

productes in Arbeit genommen. Von 40—60° gingen etwa 40 gr, von 60—70° etwa 60 gr über; dann folgte eine von 70—71° siedende Fraktion von etwa 1,2 Kilo; nun begann das Thermometer rasch zu fallen, und es wurde daher die Destillation unterbrochen. Wie später noch gezeigt wird, rührt diese Depression des Siedepunktes davon her, dass bei einem gewissen Verhältnis von Eisessig und Sulfurylchlorid beide in dem Sinne reagiren, dass Acetylchlorid entsteht. Die von 70–71° siedende Fraktion gab nochmals in derselben Weise destillirt 1,15 Kilo reines, genau bei 70° siedendes Sulfurylchlorid. Denselben Siedepunkt giebt auch Behrend[1]) an; Gustavson fand ihn zu 70—71°, Ogier[2]) zu 69,9°. Die von Regnault und von Clausnitzer angegebenen Siedepunkte weichen jedoch erheblich ab; ersterer giebt ihn zu 77°, letzterer zu 72—73° an; Das Sulfurylchlorid stellt eine farblose, in dickeren Schichten gelbliche Flüssigkeit dar, welche an der Luft schwach raucht und sich mit Wasser langsam zu Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt, gemäss der Gleichung:

$$SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2\,HOH = SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Die Dampfdichte wurde von Regnault und ebenso von Behrend bei Temperaturen unter 100° bestimmt und mit der theoretisch berechneten übereinstimmend gefunden. Bei 442° jedoch entspricht dieselbe einem Gemisch von $SO_2+Cl_2$. Nach Dubois[3]) bleibt das Sulfurylchlorid noch bei 240° unzersetzt, nach Otto[4]) noch bei 250°. Diese verhältnismässig grosse Beständigkeit erklärt sich

[1]) Ber. 8, 1004.
[2]) C. rend. 94, 82. Ber. 15, 720a.
[3]) Bull. Acad. Belg. 42, 126.
[4]) Ber. XI. 2060.

daraus, dass sich bei der Vereinigung von $SO_2$ mit $Cl_2$ Wärme entwickelt, welche von Ogier zu 13,3 Cal. angegeben wird. Was die Constitution des Sulfurylchlorids betrifft, so existiren für dieselbe, wie für die Schwefelsäure, wesentlich drei Möglichkeiten:

$$\text{I. } Cl-O-S-O-Cl,$$

$$\text{II. } Cl-S-O-O-Cl,$$

$$\text{III. } \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl. \end{matrix}$$

Letztere Formel wurde schon von Dubois[1]) angegeben.

Die Formel $Cl-O-S-O-Cl$ ist deshalb unwahrscheinlich, weil in den Sulfosäuren und demgemäss auch in den Sulfochloriden der Kohlenwasserstoffrest an Schwefel gebunden ist, und die Sulfochloride auch direct aus $SO_2Cl_2$ und den Kohlenwasserstoffen entstehen. Des weiteren ist auch die Formel $Cl-S-O-O-Cl$ nicht annehmbar, weil, wie wir später sehen werden, aus $SO_2Cl_2$ und Kohlenwasserstoffen Sulfone entstehen, welche aus folgenden Gründen die symmetrische Constitution

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

besitzen.

Diese Sulfone entstehen nämlich durch Oxydation der Sulfide $S = R_2$, weiter resultirt derselbe Körper $C_6H_5SO_2C_6H_4Cl$, Schmelzpunkt 92°, ob man nun $C_6H_5-SO_2Cl$ auf $C_6H_5Cl$[2]) einwirken lässt, oder ob man diese Reaction mit

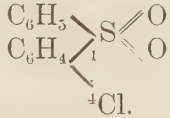
$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} {}^1Cl \\ {}^4SO_2Cl \end{matrix} \text{ und } C_6H_6$$

---

[1]) Bull. Acad. Belg. 42, 126.

[2]) Es ist zu bemerken, dass bei der Einwirkung von $C_6H_5SO_2Cl$ auf $C_6H_5Cl$, wie bei allen bekannten ähnlichen Reaktionen, wesentlich die para-Verbindung entsteht, auf welche es hier ankommt. B. 11, 2067.

vornimmt. In beiden Fällen war in den Sulfochloriden der Kohlenwasserstoffrest an Schwefel gebunden, folglich musste er dies auch in den entstehenden Sulfonen sein; da aber beide sich als identisch erweisen, so besitzen sie die Constitution:



Das Sulfurylchlorid hat demnach die Constitution:

Da durch einfache Substitution beider Chloratome durch OH mittelst Wasser Schwefelsäure entsteht, so folgt für diese hieraus die Constitution:

welche von den meisten Chemikern als die richtige angenommen wird.

Endlich möge mir noch gestattet sein, eine kurze Übersicht über die mir bekannt gewordenen Reactionen des Sulfurylchlorids mit organischen Körpern zu geben. In weitaus den meisten Fällen wurde nur eine chlorirende Wirkung des Sulfurylchlorids beobachtet und zwar zuerst von Dubois[1]), welcher durch Erhitzen von Benzol mit $SO_2Cl_2$ auf 150° Monochlorbenzol erhielt, desgleichen mit Phenol schon in der Kälte Monochlorphenol.

Ebenso wird auch Anilin[2]) zu Trichloranilin, Dimetylanilin[2]) zu Dichlordimethylanilin, Acetanilid[2]) zu Mono- und Dichloracetanilid chlorirt. Aus Resorcin konnte Reinhard[3]) je nach den ange-

[1]) Dubois, Z. 1866, 705.
[2]) Ber. 11, 149 Wenghöfer.
[3]) Ber. 10, 1525. 11, 1381.

wandten Mengenverhältnissen und der Dauer der Einwirkung Mono- bis Trichlorresorcin erhalten. F. Allihn[1]) endlich erhielt als Einwirkungsproduct von $SO_2Cl_2$ auf Acetessigester Mono- und Dichloracetessigester.

Im Folgenden mögen nun diejenigen Reactionen besprochen werden, welche die Säurechloridnatur des Sulfurylchlorids dokumentiren. P. Behrend[2]) erhielt nämlich aus verschiedenen Alcoholen mittels Sulfurylchlorid je nach den Verhältnissen der reagirenden Substanzen entweder die Ester der Chlorsulfosäure

$$SO_2\begin{cases}OR\\Cl\end{cases}$$

oder neutrale Ester der Schwefelsäure

$$SO_2\begin{cases}OR\\OR.\end{cases}$$

Hierher gehört auch die Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Aminbasen, welche von Rob. Behrend[3]) eingehend untersucht wurde; er erhielt dabei aus den secundären Aminbasen der Fettreihe, je nachdem er die freien Basen oder deren Chlorhydrate anwandte, Sulfamide $SO_2(NR_2)_2$ oder Amidosulfochloride

$$SO_2\begin{cases}NR_2\\Cl,\end{cases}$$

während die secundären aromatischen Amine nur chlorirt wurden. Die Säurechloridnatur des Sulfurylchlorids zeigt sich auch dadurch, dass es bei der Einwirkung von $NH_3$ das Amid

$$SO_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$

bildet. Die Trennung dieses Sulfamids von dem gleichzeitig entstehenden Chlorammonium gelang

[1]) Ber. 11, 567.
[2]) Ber. 9, 1334b.
[3]) Ber. 17, 9c.

erst in neuerer Zeit dem Chemiker W. Traube [1]) mittels der Silberverbindung

$$SO_2 \begin{matrix} NHAg \\ NHAg. \end{matrix}$$

Eine ähnliche Reaction wurde von A. Mente [2]) ausgeführt, welcher bei der Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf

$$CO \begin{matrix} NH_2 \\ ONH_4 \end{matrix}$$

imidosulfosaures Ammonium erhielt, während er Sulfamid zu erhalten hoffte. Auf Merkaptane wirkt Sulfurylchlorid oxydirend, indem dieselben dadurch zu Disulfiden werden. Das Sulfurylchlorid vermag weiter aus Salzen organischer Säuren die Chloride derselben zu erzeugen. Diese Reaction wurde durch Heumann [3]) und Köchlin bei dem benzoesauren Natrium, von F. Witte [4]) bei dem essigsauren Natrium beobachtet. Letzterer hat auch zuerst die Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf einen aromatischen Kohlenwasserstoff unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid untersucht. Seine Untersuchung erstreckte sich auf das Benzol, aus welchem er entweder Benzolsulfochlorid oder Sulfobenzid erhielt, je nachdem er gleiche Moleküle von Benzol und $SO_2Cl_2$ oder zwei Moleküle Benzol auf ein Molekül $SO_2Cl_2$ anwandte. Das Sulfobenzid jedoch hat er dabei nicht als reines Product isolirt.

---

[1]) Ber. 25, 2472 b, Ber. 26, 607.
[2]) Ann. 248, 262.
[3]) Ber. 15, 1736.
[4]) Pharmaceutical Record New-York Vol. X. No. 24.

# Experimenteller Teil.

### Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Benzol.

I. Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Benzol bei höherer Temperatur war schon von Dubois[1]), wie oben angegeben, untersucht worden. Zu demselben Zwecke erhitzte ich ein Gemisch gleicher Moleküle Benzol und Sulfurylchlorid etwa 5 Stunden auf 150°. Beim Öffnen der Bombe machte sich nur ein geringer Druck bemerkbar und bei der Destillation zeigte sich, dass die Hauptmenge des Gemisches nicht in Reaction getreten war. Bei einem zweiten Versuch wurde deshalb die Temperatur auf 160—170° gesteigert. Es war dann die Reaction nach etwa 6 Stunden vollendet, und beim Öffnen der Bombe strömte ein Gemisch von $SO_2$ und HCl heftig heraus. Das Reactionsproduct ergab bei der Destillation fast ausschliesslich eine bei 128—134° siedende Flüssigkeit, welche als Monochlorbenzol erkannt wurde.

Ein zweiter Versuch, welcher mit einem Gemisch gleicher Moleküle Benzol und Sulfurylchlorid unter Zusatz von 2% Jod ausgeführt wurde, zeigte, dass letzteres die Reaction beschleunige, indem dieselbe nun schon bei 150° in derselben Zeit vollendet war.

---

[1]) Z. 1866, 705.

II. Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Benzol unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid.

In ein Gemisch von 30 gr Benzol und 52 gr $SO_2Cl_2$ wurden, so oft die Reaction nachliess, kleine Mengen Aluminiumchlorid gegeben. Es entwickelte sich stürmisch HCl und $SO_2$. Nachdem bei etwa sechsstündiger Einwirkung die Reaction auch durch erneuten Zusatz von $Al_2Cl_6$ nicht wieder begann, wurde das ölige Reactionsproduct unter Kühlung mit Wasser ausgeschüttelt und im Scheidetrichter von demselben getrennt. Darauf der fractionirten Destillation unterworfen, gab es folgende Fractionen:

80—90 °: 5 gr unverändertes Benzol,
90—128 °: wenige Tropfen,
128—135 °: 2 gr Monochlorbenzol.

Nun stieg das Thermometer plötzlich schnell; die Destillation wurde daher unterbrochen, der Kolbeninhalt in eine alkoholische Lösung von Ammoniak hineingegossen, und das Ganze mit Alcohol bis zur Lösung der ausgeschiedenen Krystalle versetzt. Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasserdampf ging neben Alkohol und Wasser wenig eines Oels über, welches noch als Monochlorbenzol erkannt wurde. Der wässerige Kolbeninhalt, in welchem eine feste, braune Masse suspendirt war, wurde filtrirt und gab beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung von blättrigen Krystallen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 149—150 ° zeigten. Dieser Körper enthielt Schwefel und gab, mit Natronkalk erhitzt, Ammoniak. Eine Stickstoffbestimmung lieferte die für das Benzolsulfamid berechnete Menge an Stickstoff:

0,1538 gr lieferten 12 cc feuchten Stickstoff
bei 16 ° Celsius und 755 mm Barometerstand.

| | Berechnet für $C_6H_5SO_2NH_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| N | 8,9 % | 9,0 %. |

Der geringe, braune Filtrationsrückstand liess sich aus Alcohol krystallisiren und zeigte dann den Schmelzpunkt 124—125°. Es war darin Schwefel vorhanden, aber kein Stickstoff. Es lag also wahrscheinlich das Sulfobenzid vor.

Ein Versuch, das Sulfobenzid nach dieser Reaction dadurch in grösserer Menge darzustellen, dass auf 2 Moleküle Benzol 1 Molekül $SO_2Cl_2$ angewandt wurde, gab wesentlich neben viel Monochlorbenzol das Benzolsulfochlorid, welches wiederum in Form des Amids abgeschieden wurde. Das Nichtgelingen dieses Versuches war um so auffallender, als Beckurts und Otto[1]) aus Benzol und Benzolsulfochlorid durch Aluminiumchlorid eine gute Ausbeute an Sulfobenzid erhielten.

Um nun das Sulfobenzid in grösserer Menge zu erhalten, versetzte ich ein Gemisch von gleichen Molekülen Benzol und $SO_2Cl_2$ in längeren Zwischenpausen mit wenig Aluminiumchlorid und setzte dies etwa 24 Stunden fort, während ich die Reaction zuletzt durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützte. Das Reaktionsprdukt versetzte ich mit Alcohol bis zur völligen Lösung und dann mit alcoholischem Ammoniak. Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasserdampf ging in das Destillat eine beträchtliche Menge Oel über, welches sich als reines Monochlorbenzol erwies. Die heisse, wässerige Lösung im Destillationskolben wurde wiederum filtrirt, und der in reichlicher Menge auf dem Filter verbliebene Rückstand, welcher Aluminiumhydroxyd enthielt, mit Alcohol ausgezogen. Diese alcoholische

[1]) Ber. 11, 2066.

Lösung wurde nochmals mit Wasserdampf destillirt, um so sämmtliches Benzolsulfamid in die wässerige Lösung zu bringen, welche im Kolben zurückbleibt. Die wiederum ausgeschiedene, braune Masse wurde in Alcohol gelöst und mit wenig warmem Wasser versetzt. Es schied sich ein zähes Öl dabei ab, und nach dem Abfiltriren desselben schieden sich grosse, fast farblose Tafeln des Sulfobenzids aus, welche den Schmelzpunkt 125° zeigten. Dass thatsächlich Sulfobenzid vorlag, wurde durch eine Schwefelbestimmung entschieden:

0,2040 gr gaben 0,217 gr $BaSO_4$.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| S | 14,6 % | 14,7 %. |

Es sei noch bemerkt, dass die Ausbeute von Sulfobenzid aus 30 gr Benzol etwa 5 gr betrug.

Nach diesen Versuchen ist ersichtlich, dass die Hauptwirkung des Sulfurylchlorids auf Benzol auch unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid eine chlorirende ist, dass daneben aber auch die der eigentlichen Natur des Sulfurylchlorids entsprechenden Reactionen vor sich gehen:

I. $C_6H_6+SO_2Cl_2 = C_6H_5SO_2Cl+HCl$,

II. $2\,C_6H_6+SO_2Cl_2 = (C_6H_5)_2SO_2+2\,HCl$.

Wahrscheinlich verläuft aber letztere Reaction in zwei Phasen, nämlich so, dass dieselbe erst nach Gleichung I stattfindet und dann nach der folgenden:

$C_6H_5SO_2Cl+C_6H_6 = (C_6H_5)_2SO_2+HCl$.

### Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Toluol.

I. Zuerst wurde die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Toluol bei höherer Temperatur untersucht; zu diesem Zwecke wurde ein Gemisch von 40 gr Toluol und 60 gr $SO_2Cl_2$, in zwei Bombenröhren ein-

geschlossen, etwa 6 Stunden auf 160° erhitzt. Beim darauf folgenden Öffnen der Bombe zeigte sich ein ausserordentlich starker Druck, welcher von $SO_2$ und HCl herrührte. Das Reactionsproduct wurde zweimal sorgfältig aus einem Kolben mit langem Halse fractionirt und ergab folgendes Resultat:

Destillation I.

1) bis 150° etwa 2 gr,
2) „ 165° „ 19 gr,
3) „ 180° „ 15 gr,
4) „ 190° „ 5 gr,
5) „ 210° „ 3 gr,

der Rest bestand aus einer theerigen Masse.

Destillation II.

1) bis 150°: 2 gr,
2) „ 165°: 26 gr,
3) „ 180°: 9 gr,
4) „ 190°: 3 gr,
5) „ 210°: 1 gr.

Die einzelnen Fractionen wurden darauf in folgender Weise weiter untersucht: Zur Identificirung wurden meistens die durch Oxydation aus den Kohlenwasserstoffen resp. deren Chlorproducten entstandenen Säuren benutzt, für die in der Seitenkette chlorirten Kohlenwasserstoffe daneben ihre Eigenschaft, mit alcoholischem Alkali beim Erwärmen unter Abscheidung von KCl und Bildung der betreffenden Äther zu reagiren.

Fraction 2, mit alcoholischem Alkali erwärmt, gab auch nach längerem Erwärmen keine Abscheidung von KCl. Nach dem Auswaschen mit Wasser destillirte das Öl fast vollständig von 165 bis 170° ab. Diese Hauptmenge gab bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1+5 aq) bei 170° eine Säure, welche schon nach einmaligem Um-

krystallisiren aus Alcohol den constanten Schmelzpunkt 236—237° zeigte. Es lag demnach p-Chlorbenzoesäure vor. Eine Chlorbestimmung lieferte darauf stimmende Zahlen:

0,1041 gr gaben nach der Verbrennung mit Kalk 0,0946 gr AgCl.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| Cl 22,50 % | 22,63 %. |

Fraction 3, mit alcoholischem Kali in derselben Weise behandelt, gab damit heftige Reaction unter Abscheidung von viel KCl, und das Product lieferte bei der Destillation einen geringen bis 175° und einen grösseren bis 190° siedenden Anteil. Ersterer ergab bei der Oxydation p-Chlorbenzoesäure neben etwas Benzoesäure, letzterer zeigte den Geruch des Benzyläthyläthers und gab bei der Oxydation durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wesentlich Benzoesäure.

Ebenso lieferte auch Fraction 4 Benzyläthyläther und dann Benzoesäure.

Fraction 5 endlich teilte sich nach der Behandlung mit alcoholischem Kali in eine geringe Fraction bis 190° und eine grössere von 190—210°, von denen die erste beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Benzoesäure, die andere beim Erhitzen mit Salpetersäure (1+4 Wasser) im Rohr auf 170° neben etwas Benzoesäure, welche durch Destillation mit Wasserdampf entfernt wurde, eine chlorirte Säure lieferte, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 200° zeigte. Diese Säure musste aber die 1, 3, 4 Dichlorbenzoesäure $C_6H_3COOH^1Cl_2^{3,4}$ sein, da sowohl der Schmelzpunkt der entsprechende ist, als auch in der Fraction von 190—210° andere im Kern chlorirte Kohlenwasserstoffe als die Dichlortoluole nicht mehr enthalten sein konnten. Zu einer Analyse reichte das erhaltene Material nicht aus.

Aus diesem Verhalten der einzelnen Fractionen ergiebt sich, dass Fraction 2 wesentlich aus p-Monochlortoluol neben etwas Benzylchlorid bestand, Fraction 3 aus einem Gemisch von p-Chlortoluol und Benzylchlorid, Fraction 4 aus Benzylchlorid, und endlich Fraction 5 aus etwas Benzylchlorid, vielleicht auch Benzalchlorid, neben Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2^{3,4}CH_3^1$.

In höherer Temperatur wirkt das Sulfurylchlorid also wesentlich in den Kern chlorirend, und etwa zu $^1/_3$ wurde auch die Seitenkette chlorirt.

Um festzustellen, ob diese Reaction auch bei Zusatz von 5 % Jod vor sich gehe, welches in dieser Menge, wie Jacobsen zeigte, in vielen Fällen jede Chlorirung in der Seitenkette verhinderte, stellte ich den Versuch mit dieser Abänderung unter sonst gleichen Bedingungen an. Bei der Untersuchung des Reactionsproduktes, welche, wie vorher, vorgenommen wurde, ergab sich, dass der Jodzusatz die Chlorirung in der Seitenkette keineswegs behindert hatte.

II. Es musste nun interessiren, zu untersuchen, ob das Sulfurylchlorid auch beim Erwärmen mit Toluol im Sonnenlicht reagire.

Zu diesem Zwecke wurde ein Gemisch von 20 gr Toluol und 30 gr $SO_2Cl_2$ im Sonnenlicht am Rückflusskühler erwärmt. Die Reaction trat alsbald ein und verlief innerhalb etwa vier Stunden sehr gleichmässig unter Entwicklung von viel schwefliger Säure und Salzsäure.

Das Reactionsproduct gab dann bei zweimaliger fractionirter Destillation folgende Fractionen:

I.

1) bis 155°: 2 gr,
2) „ 176°: 4 gr,
3) „ 190°: 17 gr,
4) geringer theeriger Rückstand.

II.

1) 110–120°: 2 gr,
2) 120–155°: wenige Tropfen,
3) 155–165°: 3 gr,
4) 165–178°: wenige Tropfen,
5) 178–181°: 15 gr,
6) 181–190°: wenige Tropfen.

Fraction 1 erwies sich als unverändertes Toluol.

Fraction 3 gab bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure im Rohr bei 170° p-Chlorbenzoesäure (Schmelzpunkt 235–236°) neben wenig Benzoesäure, welche bei der Destillation mit Wasserdampf isolirt wurde.

Diese Fraction bestand also wesentlich aus p-Chlortoluol.

Fraction 5 reagirte heftig beim Erwärmen mit alcoholischem Alkali unter Abscheidung von viel KCl. Das mit Wasser gewaschene Reactionsproduct gab bei der Destillation keine Fraction bis 180° mehr, enthielt daher auch kein Monochlortoluol und ging dann fast vollständig bis 190° über. Das Product gab bei der Oxydation durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1+5 Wasser) erst Benzaldehyd, welches an seinem Geruch und an seinem Phenylhydrazon erkannt wurde, und dann Benzoesäure (Schmelzpunkt 121°).

Diese Fraction bestand demnach aus Benzylchlorid.

Im Sonnenlicht wirkt das Sulfurylchlorid also vorwiegend in der Seitenkette chlorirend.

Ein weiterer Versuch wurde daraufhin angestellt, dass möglicherweise mit der für Benzalchlorid berechneten Menge von $SO_2Cl_2$ aus Toluol solches leicht erhalten werden könne. Ein Gemisch von 20 gr Toluol und 60 gr $SO_2Cl_2$ wurde daher im directen Sonnenlicht zum Sieden erhitzt. Die Reaction war

nach etwa vier Stunden beendet, und das Reactionsproduct teilte sich bei zweimaliger, fractionirter Destillation in folgende Teile:

I.

1) 180—190° etwa 15 gr,
2) 190—200° „ 8 gr,
3) 200—220° „ 3 gr.
Rest theerig.

II.

1) 180—190° etwa 12 gr,
2) 190—200° „ 9 gr,
3) 200—220° „ 4 gr.

Fraction 1 gab beim Erwärmen mit alcoholischem Kali heftige Reaction und Niederschlag von KCl. Nach dem Waschen mit Wasser ergab das Product eine Fraction 185—190° als Hauptmenge und eine zweite von 190—200°; die erstere erwies sich sowohl durch den Geruch, als auch durch ihr Oxydationsproduct „Benzoesäure" als Benzyläthyläther.

Fraction 2 reagirte gleichfalls mit alcoholischem Kali und ergab ebenso eine Fraction 180—190° „Benzyläthyläther" und einen von 190—200° siedenden Anteil. Letztere Fraction wurde zusammen mit der von 190—200° siedenden, vorigen Fraction durch Erhitzen mit Salpetersäure (1+4 Wasser) im Rohr bei 160° oxydirt. Aus der erhaltenen Säure konnte bei der Behandlung mit Wasserdampf eine beträchtliche Menge Benzoesäure isolirt werden, daneben als Rückstand eine chlorirte Säure, welche um 200° herum schmolz, jedoch wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht wurde.

Alles über 200° siedende, von welchem eine Probe gleichfalls, wenn auch nur beim längerem Erwärmen, mit alcoholischem Kali reagirte, wurde

nun oxydirt. Das Hauptproduct war hier Benzoesäure neben wenig chlorirter Säuren.

Das erwartete Benzalchlorid war nach diesen Untersuchungen also nur in verhältnismässig geringer Menge gebildet, während wiederum viel Benzylchlorid entstand.

Ein letzter Versuch, bei welchem Toluol mit $SO_2Cl_2$ im Überschuss im Sonnenlicht erhitzt wurde und zwar längere Zeit, zeigte wiederum, dass das Sulfurylchlorid das Toluol zwar leicht bis zum Benzylchlorid chlorirt, dagegen sehr langsam weiter, so dass dann auch beträchtliche Mengen in den Kern chlorirter Producte entstehen, ausserdem sich grössere Mengen theeriger Substanzen bilden in dem Maasse, wie die Einwirkungsdauer verlängert wird.

III. Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Toluol unter Zusatz von Aluminiumchlorid.

In ein Gemisch von 20 gr Toluol und 30 gr $SO_2Cl_2$ wurde während etwa 6 Stunden, so oft die Reaction nachliess, etwas $Al_2Cl_6$ hinzugegeben, das Reactionsproduct alsdann in Eiswasser gegossen, gut damit ausgeschüttelt und im Scheidetrichter vom Wasser getrennt. Bei der darauf folgenden Destillation ging bis 170° etwa 5 gr. eines Öles über, dann begann das Thermometer plötzlich rasch zu steigen. Das übergegangene Öl erwies sich als ein Gemisch von Toluol mit p-Chlortoluol, welches an seinem Oxydationsproduct p - Chlorbenzoesäure erkannt wurde. Der im Kolben zurückgebliebene, über 170° siedende Anteil wurde nun in Alcohol aufgenommen, mit alcoholischem Ammoniak zwecks Überführung etwa vorhandenen Sulfochlorids in das Amid versetzt und mit Wasserdampf destillirt, bis kein Öl mehr in die Vorlage überging. Das übergegangene Öl

erwies sich noch als Monochlortoluol. Der Kolbeninhalt wurde noch heiss von dem darin suspendirten, festen Product durch Filtration befreit; aus demselben schieden sich beim Erkalten grosse Blätter eines Körpers aus, welcher Schwefel enthielt und auch, mit Natronkalk erhitzt, Ammoniak entwickelte. Der Schmelzpunkt war 136—137°. Es war dieser Körper daher das bekannte p-Toluolsulfamid

$$C_6H_4 \begin{matrix} SO_2NH_2^4 \\ CH_3^1 \end{matrix}.$$

Eine Stickstoffbestimmung lieferte die für diesen Körper berechnete Menge:

0.1802 gr gaben bei 20° und 751 mm Barometerstand 13,25 cc feuchten Stickstoff.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| N | 8,31 % | 8,18 %. |

Der geringe, auf dem Filter gebliebene Rückstand liess sich aus Alkohol krystallisiren und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 157—158°. Es wurde darin Schwefel nachgewiesen; Stickstoff wurde nicht darin gefunden. Danach musste also das p-Ditolylsulfon vorliegen. Zu einer Schwefelbestimmung war die Ausbeute nicht ausreichend.

Bei einem zweiten Versuch, in welchem die auf das Sulfon berechnete Menge $SO_2Cl_2$ angewandt wurde, erzielte ich bei gleichem Verlauf der Reaction eine ebenso geringe Ausbeute an Sulfon.

Die Darstellung des Sulfons gelang nun ähnlich wie bei Benzol in folgender Weise: In ein Gemisch von 30 gr Toluol und 50 gr $SO_2Cl_2$ wurden in Zwischenräumen von etwa einer Stunde geringe Mengen von Aluminiumchlorid gegeben und dies mit einer Unterbrechung von 12 Stunden 36 Stunden

hindurch fortgesetzt, indem während der letzten 4 Stunden die Reaction durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt wurde. Die Masse wurde dann, wie früher, nach dem Waschen mit Wasser in Alcohol gelöst, mit alcoholischem Ammoniak versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Der im Destillationskolben zurückbleibende, feste Körper wurde von der heissen, überstehenden Flüssigkeit abfiltrirt und in Alcohol gelöst. Nach einiger Zeit schieden sich aus demselben derbe, blättrige Krystalle aus, welche nach etwa dreimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 156—157° zeigten. Dass dieser Körper das bekannte Ditolylsulfon war, wurde durch eine Schwefelbestimmung nachgewiesen:

0,154 gr gaben 0,1481 gr $BaSO_4$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| S | 13,01 % | 13,21 %. |

Aus der wässerigen Lösung wurde nur wenig des Sulfamids erhalten. Es war also bei der längeren Einwirkung von $Al_2Cl_6$ das zuerst entstandene Sulfochlorid, gemäss der von Beckurts und Otto beobachteten Reaction, in das Sulfon übergegangen.

### Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Meta-Xylol.

Zuerst wurde die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Meta-Xylol im Sonnenlicht näher untersucht. Zu dem Zwecke wurde ein Gemisch von 35 gr Meta-Xylol und 45 gr $SO_2Cl_2$ in einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben im Sonnenlicht zum Sieden erhitzt. Die Reaction, bei welcher grosse Mengen von HCl und $SO_2$ entwichen, war innerhalb vier Stunden beendet. Das erhaltene Product ergab bei der fractionirten Destillation folgende Fractionen.

I. Destillation

1) bis 170°: 10 gr,
2) „ 180°: 2 gr,
3) „ 200°: 2 gr,
4) „ 215°: 20 gr,
5) „ 260°: 4 gr.

II. Destillation.

1) bis 150°: 11 gr,
2) „ 160°: 1 gr,
3) „ 190°: wenige Tropfen,
4) „ 205°: 22 gr,
5) „ 240°: wenige Tropfen,
6) „ 260°: 2 gr.

Die Fraction von 190—205° gab bei nochmaliger Destillation 19 gr einer von 195—197° siedenden Flüssigkeit. Die Fraction 240–260° erstarrte beim Abkühlen.

Das bis 150° und auch noch das von 150—160° siedende Product erwies sich als unverändertes Meta-Xylol.

Es folgt der von 195—197° siedende Anteil. Dieser reagirte heftig mit alcoholischem Alkali unter Abscheidung von viel KCl und gab bei der Oxydation mit verdünnter $HNO_3$ im Rohr eine chlorfreie Säure, welche als Isophtalsäure erkannt wurde. Bei der Oxydation durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure resultirte m-Toluylsäure, welche nach Entfernung der Nitroproducte bei 109—110° schmolz. Die Flüssigkeit bestand demnach aus m-Toluylchlorid

$$C_6H_4(\overset{1}{C}H_3)\overset{3}{C}H_2Cl.$$

Die Zwischenfraction von 197—240°, sowie auch die von 240–260° übergegangene, erstarrende Fraction gaben ebenso, je nach der Stärke der Oxydation, Isophtalsäure oder m-Toluylsäure. Chlorirte Säuren konnten in allen Fällen nur in minimalen Mengen

nachgewiesen werden. Da die letzte Fraction gleichfalls mit alcoholischem Alkali heftig reagirte, musste sie als m-Tolylenchlorid

$$C_6H_4(\overset{1}{C}H_2\overset{3}{C}l)_2$$

angesehen werden.

Bei dem Metaxylol findet durch $SO_2Cl_2$ die Chlorirung im Sonnenlicht also wesentlich in der Seitenkette statt.

Da das Sulfurylchlorid auch ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes beim Erhitzen auf Meta-Xylol einwirkte, so wurde auch diese Reaction untersucht. Es wurden 35 gr Meta-Xylol mit 45 gr $SO_2Cl_2$ so lange am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis keine merklichen Mengen von HCl und $SO_2$ mehr entwichen; das war nach 36 Stunden erreicht. Nach zweimaligem, sorgfältigen Fractioniren erhielt ich folgende Fractionen:

1) 130—160°: 11 gr,
2) 160—182°: wenige Tropfen,
3) 182—187°: 13,5 gr,
4) 187—200°: 1,5 gr,

dann stieg das Thermometer rasch über 300°, ohne dass etwas überging: in dem Destillationskolben blieb eine verhältnismässig grosse Menge einer harzigen, braunen Substanz, aus welcher weder krystallisirbare Körper durch Lösungsmittel ausgezogen werden konnten, noch auch andere isolirbare Körper bei der Behandlung mit KOH oder $NH_3$ in alcoholischer Lösung entstanden.

Das von 130—160° übergegangene war unverändertes Meta-Xylol, die Fraction von 182—187° war Monochlormetaxylol

$$C_6H_3\overset{4}{C}l(\overset{1}{C}H_3)_2\overset{3}{,}$$

da dieselbe bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1+4 Wasser) im Rohr bei 170°

Chlorisophtalsäure, bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in Eisessig Chlortoluylsäure

$$C_6H_3^{4}Cl^{3}CH_3^{1}COOH$$

vom Schmelzpunkt 209—210° ergab.

Eine Chlorbestimmung bestätigte diese Annahme: 0,2063 gr gaben nach der Verbrennung mit Kalk 0,1745 gr AgCl.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| Cl 20,9 % | 20,8 %. |

Die Fraction von 190—200° wurde mit alcoholischem Kali gekocht und gab dabei eine geringe Abscheidung von KCl. Das Reactionsproduct wurde nach dem Waschen mit Wasser durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die resultirende Säure erwies sich als ein Gemisch von m-Toluylsäure und Chlortoluylsäure

$$(^{4}Cl^{3}CH_3^{1}COOH),$$

welche durch Destillation mit Wasserdampf, Verwandeln in die Ammoniumsalze, Abscheidung durch HCl und Umkrystallisiren aus Alcohol isolirt erhalten wurden.

II. Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Meta-Xylol bei höherer Temperatur.

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Meta-Xylol bei höherer Temperatur (150°) in einer Bombe, welche nach etwa 6 Stunden beendet war, ergab folgendes Resultat. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich ein starker Druck, welcher von $SO_2$ und HCl herrührte. Das Reactionsproduct zerfiel bei der Destillation in folgende Teile:

1) bis 160°: $^1/_2$ gr unverändertes Meta-Xylol.
2) „ 182°: $^1/_2$ gr wesentlich dasselbe.
3) 182—187°: 8 gr Monochlormetaxylol,
4) 187—200°: 4 gr Monochlormetaxylol und Toluylchlorid.

Rest theerig.

Die einzelnen Fractionen wurden, wie bei den vorhergehenden Reactionen, identificirt.

III. Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Meta-Xylol unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid.

Ein Gemisch von 35 gr Meta-Xylol und 45 gr $SO_2Cl_2$ wurde, so oft die Reaction nachliess, mit kleinen Mengen $Al_2Cl_6$ versetzt, und die Reaction schliesslich durch gelindes Erwärmen unterstützt. Dieselbe wurde nach etwa 8 Stunden unterbrochen, das Product unter Kühlung mit Wasser ausgeschüttelt, mit Alcohol bis zur Lösung in demselben und dann mit alcoholischem Ammoniak versetzt. Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasserdampf ging in das Destillat ein Öl über, während im Kolben eine wässerige Lösung, in welcher ein zähflüssiger, brauner Körper suspendirt war, zurückblieb. Letzterer wurde nun mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt, ohne dass es gelungen wäre, ein einheitliches Product daraus zu isoliren. Dasselbe Resultat hatte ich auch bei fünf weiteren Versuchen. Aus dem wässerigen Kolbeninhalt, von welchem obgenannter, harziger Körper abfiltrirt wurde, schieden sich beim Erkalten reichlich grosse, blättrige Krystalle aus, welche Schwefel enthielten und, mit Natronkalk erhitzt, Ammoniak gaben. Der Schmelzpunkt lag bei 137 °.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte ein auf das Metaxylolsulfamid stimmendes Resultat.

0,1236 gr gaben 7,5 cc feuchten Stickstoff bei 11 ° Celsius und 774 mm Barometerstand.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| N 7.34 % | 7,5 %. |

Das in die Vorlage übergegangene Öl destillirte ohne wesentlichen Vorlauf und Rückstand von 184

bis 186° über und erwies sich als reines Chlormetaxylol

$$C_6H_3^{4}Cl^{3}(CH_3)_2^{1},$$

da dasselbe bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in Eisessig eine chlorirte Säure lieferte, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 209—210° der Chlortoluolsäure

$$C_6H_3^{4}Cl^{3}CH_3^{1}COOH$$

gab. Ausserdem erhielt ich bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure im Rohr eine Chlorisophtalsäure.

Da schon Beckurts und Otto ohne Erfolg die Einwirkung von m-Xylolsulfochlorid auf m-Xylol mittels Aluminiumchlorid zur Darstellung des Sulfoxylids benutzt haben, und auch ich bei meiner ähnlichen Reaction dasselbe nicht erhielt, versuchte ich, nur um festzustellen, ob das Sulfoxylid thatsächlich entweder flüssig, oder von sehr niedrigem Schmelzpunkt sei, dasselbe mittels Chlorsulfosäure darzustellen, welche schon von mehreren Chemikern mit Erfolg für die Darstellung von Sulfonen verwertet wurde. Es wurde gerade diese unter den vielen, bekannten Darstellungsmethoden der Sulfone gewählt, weil dieselbe den übrigen, hier behandelten Reactionen nahe verwandt ist.

Zu einer gewogenen Menge Meta-Xylol wurde das gleichen Molekularmengen entsprechende Gewicht an Chlorsulfosäure in kurzen Pausen ohne Abkühlung hinzugegeben und alsdann kurze Zeit gelinde erwärmt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt, mit welchem es sich zu einer milchigen Flüssigkeit mischte, und der Destillation mit Wasserdampf so lange unterworfen, bis keine wesentlichen Mengen von Öl mehr in die Vorlage übergingen. Es wurde nun noch reichlich concentrirte Ammoniakflüssigkeit zu dem Kolbeninhalt gegeben zwecks Überführung

noch nicht zersetzten oder überdestillirten Sulfochlorids in das Amid. Nachdem die Destillation nun noch einige Zeit weitergeführt war, filtrirte ich den Kolbeninhalt. Auf dem Filter blieben grosse Stücke eines braunen, festen, krystallinischen Körpers zurück. Derselbe wurde noch etwa dreimal zwecks völliger Entfernung des Amids in der Weise behandelt, dass derselbe in viel Alcohol gelöst wurde, und dieser dann durch Destillation mit Wasserdampf durch Wasser substituirt, welches das Amid löste, aber das Sulfon wieder ausfallen liess. Letzteres wurde nun in Benzol aufgenommen, und diese Lösung mit leichtsiedendem Petroläther versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich reichliche Mengen eines in Nadeln krystallisirenden Körpers ab, welcher keinen Stickstoff, aber wohl Schwefel enthielt. Derselbe schmolz von 110—130° und konnte, da höchst wahrscheinlich zwei Isomere entstanden waren, auch nicht leicht reiner erhalten werden. Dies wurde noch dadurch glaubhafter, dass bei der Darstellung der Sulfamide aus den entstandenen Sulfonsäuren zwei als verschieden an ihrer Krystallform erkannt wurden. Die Isolirung beider wurde, als nicht zum Thema gehörig, unterlassen. Dass jedoch ein Gemisch von Sulfonen vorlag, zeigte eine Schwefelbestimmung, welche nach einer später zu beschreibenden Methode ausgeführt wurde.

0,1578 gr gaben 0,1400 gr $BaSO_4$.

| Gefunden: | Berechnet für $[C_2H_3(CH_3)_2]_2SO_2$: |
|---|---|
| S 12,1 % | 11,7 %. |

Es ist dadurch jedenfalls erwiesen, dass einige Sulfone des Meta-Xylols feste, über 100° schmelzende Körper sind. Versuche zur weiteren Reindarstellung des erhaltenen Productes konnten, als nicht zur Arbeit gehörig, nicht weiter berücksichtigt werden.

### Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Para-Xylol.

Da bei dem m-Xylol durch Sulfurylchlorid kein Sulfon entstanden war oder nicht isolirt werden konnte, versuchte ich dieselbe Reaction mit Para-Xylol, welches bei sonstigen Reactionen gleichfalls viel besser reagirt. Die Reaction wurde genau in derselben Weise, wie bei dem m-Xylol angegeben wurde, ausgeführt, und ebenso das Reactionsprodukt in gleicher Weise weiter behandelt. Auch hier erhielt ich im Destillationskolben einen zähen, braunen Rückstand, aus welchem sich jedoch nach dem Lösen ein wenig Äther auf Zusatz der etwa fünffachen Menge an leichtsiedendem Petroläther kleine, nadelförmige Krystalle abschieden, welche Schwefel, aber keinen Stickstoff enthielten.

Eine Schwefelbestimmung, welche mir weder durch die Salpeterschmelze, noch durch Erhitzen mit Brom und Wasser oder mit rauchender Salpetersäure bis auf 250° gelang, wurde schliesslich wie folgt erreicht. Die abgewogene Substanz wurde mit Kalk verbrannt, dieser dann in destillirtes Wasser gegossen und mit etwa 2 cc Brom versetzt. Alsdann gab ich ohne Kühlung concentrirte, reine Salzsäure in dem Maasse zu, als es das Schäumen der Flüssigkeit gestattete. Nachdem sämmtlicher Kalk gelöst war, erhitzte ich den Kolben mit der Flüssigkeit im Sandbade so lange, bis sämmtliches Brom entfernt war, filtrirte nach dem Erkalten und fällte die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum in bekannter Weise. Der Niederschlag von $BaSO_4$, welcher bei dieser Methode ausserordentlich grobkörnig ausfällt, wurde dann geglüht, mit etwas Schwefelsäure, dann mit Ammoniumcarbonat abgeraucht und gewogen.

In dieser Weise behandelt gaben 0,1812 gr Paraxylolsulfon 0,2423 gr $BaSO_4$. Hiervon war noch

die aus dem Kalk stammende Menge $BaSO_4$ zu subtrahiren.

27,5 gr des Kalkes, von welchem eine grössere Menge ausserordentlich sorgfältig gepulvert und gemischt wurde, gaben 0,1356 gr $BaSO_4$.

Dem angewandten 18,1 gr CaO entsprachen also 0,0892 gr $BaSO_4$.

Es bleiben also 0,1531 gr $BaSO_4$ aus dem Sulfon.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| S | 11,6 % | 11,7 %. |

Das

**Paraxylolsulfon**

$$[C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)_2\overset{4}{]}_2\overset{2}{S}O_2$$

ist ein in kurzen, weissen Nadeln krystallisirender Körper, welcher eine eigentümlich matte Oberfläche besitzt, aus welchem Lösungsmittel er auch gewonnen wurde. Sein Schmelzpunkt liegt bei 143—144 °. Er ist leicht löslich in Äther, Benzol und Alcohol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Da nur ein einziges Sulfon theoretisch möglich ist, so ist über die Constitution kein Zweifel. Aus der wässerigen, von dem Sulfon abfiltrirten Lösung schieden sich beim Erkalten blätterige Krystalle des p-Xylolsulfamids ab, welche den Schmelzpunkt 147—148 ° besassen.

0,237 gr gaben 15,7 cc feuchten Stickstoff bei 22 ° und 764 mm Barometerstand.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| N | 7,55 % | 7,5 %. |

Das mit dem Wasserdampf übergegangene Öl siedete wesentlich von 184—187 ° und erwies sich als Chlorparaxylol, da es bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Eisessig die Chlortoluylsäure

$$C_6H_3\overset{4}{C}H_3\overset{3}{C}l\overset{1}{C}OOH$$

vom Schmelzpunkt 198 ° ergab.

Auch beim Paraxylol versuchte ich das Sulfon mittels Chlorsulfonsäure darzustellen. Ich verfuhr dabei genau, wie schon beim Meta-Xylol angegeben. Auf diese Weise erhielt ich ein Rohproduct, aus welchem ich leicht durch Auflösen in wenig Äther und Hinzugeben von leicht siedendem Petroläther eine beträchtliche Menge des Sulfons erhielt. Es zeigte sich in allen Eigenschaften übereinstimmend mit dem aus p-Xylol und $SO_2Cl_2$ erhaltenen Product.

### Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Mesitylen.

Als ich zu etwa 25 gr Mesitylen 30 gr Sulfurylchlorid hinzugoss, erwärmte sich das Gemisch nach kurzer Zeit, indem sich stürmisch HCl und $SO_2$ entwickelten: bei geringem Abkühlen liess die Reaction jedoch bald nach. Es wurde nun unter beständiger Kühlung wenig $Al_2Cl_6$ hinzugegeben, wodurch wiederum stürmische Gasentwickelung veranlasst wurde, welche auf öfteren Zusatz von $Al_2Cl_6$ nach etwa 12 Stunden völlig nachgelassen hatte. Das Reactionsproduct wurde nach dem Waschen mit Wasser in Alcohol gelöst, mit alcoholischem Ammoniak versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Die im Destillationskolben hinterbliebene Flüssigkeit wurde von der darin suspendirten, schwarzen, harzigen Masse durch Filtration getrennt. Aus derselben konnte kein einheitlicher Körper isolirt werden. Die wässerige Lösung gab beim Erkalten eine Ausscheidung langer, seidenglänzender Nadeln, welche an ihrem Schmelzpunkt 141° und durch eine Stickstoffbestimmung als Mesitylensulfamid erkannt wurden.

0,1600 gr gaben 10 cc feuchten Stickstoff bei 764 mm Barometerstand und 23° Celsius.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| N | 7,08 % | 7,03 %. |

Auch bei mehreren weiteren Versuchen, bei welchen sowohl die Mengenverhältnisse wie die Dauer der Einwirkung verändert wurden, konnte die Entstehung des Sulfons nicht constatirt werden.

Das bei allen diesen Versuchen in das Destillat übergegangene Öl erwies sich nach mehrmaligem Fractioniren als aus etwa $^1/_3$ unverändertem Mesitylen, zu etwa $^2/_3$ aus Monochlormesitylen bestehend. Letzteres wurde zwecks Identificirung durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, und dabei neben Nitrochlormesitylen Chlormesitylensäure erhalten.

Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Mesitylen bei höherer Temperatur.

10 gr Mesitylen mit 13 gr $SO_2Cl_2$ 4 Stunden lang auf 150° erhitzt, gaben ein stark geschwärztes Reactionsproduct, welches fast völlig von 200—210° bei der Destillation überging und sich als Monochlormesitylen erwies.

Wurden jedoch 3 gr Mesitylen mit 11 gr $SO_2Cl_2$ etwa 5 Stunden lang auf 150° erhitzt und dann langsam erkalten lassen, so zeigte sich das Einschlussrohr mit langen, derben Krystallnadeln erfüllt, welche, aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 203 bis 205° zeigten, also Trichlormesitylen darstellten.

Jodmesitylen gab mit $SO_2Cl_2$ unter Mitwirkung von $Al_2Cl_6$ gleichfalls Trichlormesitylen unter Abscheidung des Jods.

Die Darstellung des Mesitylensulfons, welche auch mittels Chlorsulfosäure versucht wurde, gelang auf diese Weise ebenfalls nicht.

### Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Pseudocumol.

Als zu einem Gemisch von 25 gr Pseudocumol und 30 gr $SO_2Cl_2$ Aluminiumchlorid hinzugegeben wurde, trat noch keine Reaction ein. Es musste erst

etwas erwärmt werden; und dann verlief dieselbe auch in der Kälte ruhig weiter. Nach etwa 36 Stunden wurde die Reaction unterbrochen, das Product wie in allen anderen früheren Fällen mit alcoholischem Ammoniak behandelt und mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Öl erstarrte zum grössten Teil in der Vorlage. Aus dem geringen, in dem wässerigen Kolbeninhalt suspendirten, braunen Product konnte ein Sulfon nicht isolirt werden, desgleichen auch nicht bei noch vier folgenden Versuchen. Aus der wässerigen Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle des Pseudocumolsulfamids

$$C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_3\overset{3}{}\overset{4}{}\overset{6}{}SO_2NH_2$$

ab, welche den Schmelzpunkt 178—179° besassen. Eine Stickstoffbestimmung ergab ein darauf stimmendes Resultat.

0,191 gr gaben 12 cc feuchten Stickstoff bei 20° und 766 mm Barometerstand.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| N | 7,24 % | 7,03 %. |

Der in das Destillat übergegangene, feste Körper wurde durch Absaugen auf einem Filter von anhängenden, flüssigen Producten befreit und aus Alcohol krystallisirt. Er bildete so, grosse, durchsichtige Blätter vom Schmelzpunkt 71° und war daher, weil derselbe Chlor enthielt, das symmetrische Chlorpseudocumol

$$C_6H_2\overset{6}{C}l(\overset{1}{C}H_3)\overset{3}{}\overset{4}{}_3.$$

Das abfiltrirte Öl gab bei der Destillation hauptsächlich eine Fraction von 208—215° und war gleichfalls einfach chlorirtes Pseudocumol, vielleicht ein Gemisch der beiden unsymmetrischen Chlorpseudocumole. Eine Trennung und nähere Identificirung lag dem Thema der Arbeit zu fern.

Dieselben chlorirten Producte wurden auch bei der Behandlung von Pseudocumol mit $SO_2Cl_2$ in höherer Temperatur beobachtet.

### Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Durol, Prehnitol und Pentamethylbenzol.

Durol, mit $SO_2Cl_2$ im Überschuss versetzt, gab mit $Al_2Cl_6$ heftige Reaction unter Entwicklung von HCl und $SO_2$. Die Masse erstarrte nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei, welcher mit Benzol ausgekocht wurde. Aus diesem schieden sich beim Erkalten lange Nadeln von Dichlordurol aus (Schmelzpunkt 189—190°. Auch durch Modificirung des Versuches durch Anwendung von Verdünnungsmitteln konnte ein schwefelhaltiges Product nicht erhalten werden.

Beim Erhitzen von Durol mit $SO_2Cl_2$ im Überschuss auf 120° entstand, wie zu erwarten war, gleichfalls Dichlordurol. Wurde jedoch 1 Molekül Durol auf 1 Molekül $SO_2Cl_2$ angewandt, so konnte neben Dichlordurol auch Monochlordurol isolirt werden.

In derselben Weise reagirte $SO_2Cl_2$ auch auf Prehnitol und auf Pentamethylbenzol. Aus ersterem entstand Dichlorprehnitol, aus letzterem Chlorpentamethylbenzol.

### Monoäthylbenzol und $SO_2Cl_2$.

Es wurde hier nur die interessanteste Reaction des Sulfurylchlorids unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid untersucht. Zu dem Zwecke wurde ein Gemisch von 20 gr Monoäthylbenzol und 30 gr $SO_2Cl_2$ in längeren Zwischenpausen mit Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt. Die Reaction war nach 24 Stunden beendet. Das Reactionsproduct

wurde denselben Operationen unterworfen, wie bei allen ähnlichen Reactionen angegeben wurde. Das bei der Destillation mit Wasserdampf übergegangene Öl erwies sich bei der Destillation zum geringen Teil als Äthylbenzol, zum grösseren Teil als p-Chloräthylbenzol vom Siedepunkt 180–182°, da letzteres bei der Oxydation wesentlich p-Chlorbenzoesäure lieferte. Die im Destillationskolben restirende, wässerige Lösung wurde von der geringen Menge braunen, abgeschiedenen Productes abfiltrirt und gab beim Erkalten blättrige Krystalle des Äthylbenzolsulfamids, welche an ihrem Schmelzpunkt 108° als die Paraverbindung erkannt wurden. Eine Stickstoffbestimmung lieferte ein auf diesen Körper stimmendes Resultat.

0,1504 gr gaben 10 cc feuchten Stickstoff bei 21° und 761 mm Barometerstand.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| N | 7,6 % | 7,5 %. |

Der braune, harzige Filtrationsrückstand wurde in Äther aufgenommen, filtrirt und mit leichtsiedendem Petroläther versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirten aus der Lösung grosse Blättchen aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alcohol farblos erhalten wurden. Dieser Körper erwies sich als das

**Dipara-Äthylbenzolsulfon.**

$$(C_6H_4\overset{1,1}{C_2H_5})_2\overset{4}{S}O_2.$$

Das Äthylbenzolsulfon bildet aus Alcohol krystallisirt ziemlich grosse, durchsichtige, sechsseitige Blättchen vom Schmelzpunkt 102°. Es ist leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Alcohol und fast unlöslich in niedrig siedendem Petroläther. Eine Schwefelbestimmung, welche durch Verbrennung

mit Kalk und Oxydation mit Brom ausgeführt wurde, lieferte folgendes Resultat:

0.2368 gr lieferten nach der Verbrennung mit 18,5 gr CaO 0,2940 gr $BaSO_4$. Für den Kalk sind zu subtrahiren 0,0818 gr $BaSO_4$, da 20 gr desselben 0,0885 gr $BaSO_4$ lieferten. Es lieferte die Substanz also 0,2122 gr $BaSO_4$.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| S 11,9 % | 11,7 %. |

Da bei den übrigen Reactionen, besonders aber bei der mit dem Toluol, das entstandene Sulfamid dem Sulfon entspricht, und auch beim Toluol die bekannte Dipara-Verbindung entstand, so konnte dies auch für das Äthylbenzolsulfon gelten, welchem das p-Äthylbenzolsulfamid entsprach.

**Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Isopropylbenzol.**

Bei dem Isopropylbenzol ging die durch Aluminiumchlorid auf ein Gemisch mit 1 Molekül $SO_2Cl_2$ hervorgerufene Reaction ausserordentlich ruhig und regelmässig von statten. Auch hier wurde das Reactionsproduct wieder nach dem gewöhnlichen Gang verarbeitet. Das in das Destillat übergegangene Öl siedete von 190—210 ° und gab durch Oxydation p-Chlorbenzoesäure. Es war also p-Chlorisopropylbenzol gebildet.

Aus dem wässerigen Kolbeninhalt krystallisirte beim Erkalten ein Körper in Blättchen heraus, welcher den Schmelzpunkt 107 ° zeigte, Schwefel enthielt und, mit Natronkalk erhitzt, Ammoniak gab.

Eine Stickstoffbestimmung gab ein auf das Isopropylbenzolsulfamid stimmendes Resultat.

0,234 gr gaben 15,0 cc feuchten Stickstoff bei 23 ° und 764 mm Barometerstand.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| N 7,26 % | 7,03 %. |

Der ausserdem im Destillationskolben hinterbliebene, harzige, braune Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit leicht siedendem Petroläther versetzt. Nach einiger Zeit krystallisirten aus der Lösung kleine, sechsseitige Blättchen aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 109—110° besassen. Es war dies das

**Dipara-Isopropylbenzolsulfon.**

$(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2SO_2$.

Dasselbe bildet in reinem Zustande farblose, dicke, sechsseitige, wahrscheinlich rhombische Blättchen, welche den Schmelzpunkt 109—110° besitzen. Es ist leicht löslich in Alcohol, Äther und den aromatischen Kohlenwasserstoffen, sehr schwer in leicht siedendem Petroläther. Eine Schwefelbestimmung, welche wiederum durch Verbrennen mit Kalk ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

0,1420 gr gaben nach Abzug des aus 16 gr angewandtem Kalk stammenden $BaSO_4$ = 0.0791 gr 0,1210 gr $BaSO_4$.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| S | 11,7 % | 10,7 %. |

Dasselbe Sulfon wurde auch leicht durch Chlorsulfosäure erhalten, indem zu 1 Molekül $C_6H_5 \cdot C_3H_7$ 1 Molekül $SO_3HCl$ ohne Abkühlung rasch hinzugegeben, das Reactionsproduct in viel Wasser gegossen und von dem ausgeschiedenen Product abfiltrirt wurde. Das daneben entstandene Sulfochlorid wurde, teils durch Destillation mit Wasserdampf, teils durch Überführung in das wasserlösliche Sulfamid entfernt. Die Ausbeute an Sulfon ist eine bedeutend grössere, wie bei Anwendung von $SO_2Cl_2$, auch ist das Product schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alcohol farblos und rein.

### Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Cymol.

Bei der Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Cymol unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid ging die Reaction trotz Kühlung ausserordentlich stürmisch vor sich. Aus dem Reactionsproduct konnte weder ein Sulfochlorid in Form des Amids, noch ein Sulfon erhalten werden. Die bei der Destillation mit Wasserdampf übergegangenen Producte, welche in verhältnismässig geringer Menge vorhanden waren, stellten ein chlorirtes Product dar, aus welchem ein einheitlicher Körper nicht erhalten werden konnte. Die Hauptmenge des Cymols war bei der Reaction in eine zähe, hellbraune, harzige Masse übergegangen.

Das gleiche fand auch bei der Einwirkung von Chlorsulfosäure auf Cymol statt.

### Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Naphtalin.

Diese Reaction, welche unter Mitwirkung von $Al_2Cl_6$ ziemlich stürmisch mit Entwicklung von $SO_2$ und HCl von statten ging, ergab bei Anwendung gleicher Moleküle $C_{10}H_8$ und $SO_2Cl_2$ ausserordentlich wenig eines Sulfochlorids, dessen Amid bei 150° schmolz und demnach die α-Verbindung darstellte. Ein Sulfon wurde nicht erhalten. Das bei einer Destillation mit Wasserdampf übergegangene Öl erwies sich als α-Chlornaphtalin. Siedepunkt 261 bis 263°.

Bei Anwendung von 60 gr Naphtalin wurden so 60 gr von 261—263° siedendes α-Chlornaphtalin erhalten.

Der über 263° siedende Anteil war ausserordentlich gering, auch wurde derselbe nicht fest, so dass sich höchstens minimale Mengen β-Chlornaphtalin gebildet haben könnten.

## Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Thiophen.

In Anschluss an die Reactionen des Sulfurylchlorids mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen führte ich nun die Einwirkung dieses Körpers auf das Tiophen aus. Es giebt nur wenige Reactionen, durch welche dieses interessante Product von denen der aromatischen Kohlenwasserstoffe wesentlich abweicht. Im allgemeinen liefert es alle dahin gehörigen Substitutions- und Condensationsproducte und sogar oft noch viel besser. Sogar die für die aromatischen Kohlenwasserstoffe so characteristischen Eigenschaften der directen Bildung von Sulfosäuren, Nitro- und Chlorproducten giebt das Thiophen, ebenso wie es auch den Friedel und Craft'schen Synthesen leicht zugänglich ist. Beim Durchleiten durch glühende Röhren bildet das Thiophen, ähnlich wie das Benzol das Diphenyl, ein Dithienyl

$$\begin{matrix} C_4H_3S \\ | \\ C_4H_3S, \end{matrix}$$

welchem unter Zugrundelegung der gebräuchlichsten und wahrscheinlichsten Formel des Thiophens

$$\begin{matrix} {}^{\beta}CH = {}^{\alpha}CH \\ {}^{\beta}CH = {}^{\alpha}CH \end{matrix}\Big\rangle S$$

vielleicht die Constitution

$$\begin{matrix} CH = CH \\ | \qquad \Big\rangle S \\ CH = C \\ \qquad\quad | \\ CH = C \\ | \qquad \Big\rangle S \\ CH = CH \end{matrix}$$

zukommt. Dieser Körper, welcher eben für nachfolgende Arbeit von Wichtigkeit ist, wurde von Nahnsen[1]) dargestellt; desgleichen auch das Perbromderivat desselben: $C_8Br_6S_2$, welches den Schmelzpunkt 255° besass und ein in Alcohol fast unlöslicher, aus Benzol in glänzenden Nadeln krystallisirender Körper war.

### Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Thiophen unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid.

Als ich in ein Gemisch von 20 gr Tiophen und 33 gr $SO_2Cl_2$ etwa 1 gr $Al_2Cl_6$ brachte, trat sofort eine stürmische Reaction unter Entwicklung von $SO_2$ und HCl ein. Daraufhin kühlte ich gut mit Wasser, und es verlief dann die Reaction ganz gleichmässig und ruhig. Nachdem ich die Reaction etwa zwei Stunden sich selbst überlassen hatte, und etwas hinzugefügtes $Al_2Cl_6$ nach dieser Zeit keine Gasentwicklung mehr hervorrief, brachte ich die halbfeste Masse in Wasser und schüttelte dieselbe gut damit aus. Alsdann übergoss ich dieselbe mit alcoholischem Ammoniak und destillirte mit Wasserdampf. In das Destillat ging zuerst wenig eines Öles über, welches sich als Chlortiophen erwies. Darauf begann ein im Kühlrohr fest werdender Körper überzudestilliren, welcher erst nach viermal zwölfstündiger Destillation nahezu vollständig übergegangen war. Das Destillat hatte ich in vier Vorlagen, welche ich alle 12 Stunden gewechselt hatte, aufgefangen. Die Gesammtausbeute betrug 7 gr.

Jede einzelne Fraction wurde nun für sich aus Alkohol krystallisirt und ergab folgendes Resultat.

---

[1]) Ber. 17, 2198.

Krystallisation:

I, 1 kleine weisse Blättchen, Schmelzpunkt 80–85°.
I, 2 dieselbe Krystallform, Schmelzpunkt 80–85°.
II, 1 grössere Blättchen, Schmelzpunkt 80–90°.
II, 2 dieselbe Krystallform, Schmelzpunkt 80–85°.
III, 1 gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 100–103°.
III, 2 dieselbe Krystallform, Schmelzpunkt 99–102°.
III, 3 Gemisch von Nadeln und Blättchen.

Da die erhaltenen Producte zu einer Reindarstellung derselben, welche, wie wir später sehen werden, mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, nicht ausreichten, so machte ich einen Versuch mit einer grösseren Menge Thiophen.

Ein Gemisch von 50 gr Thiophen und 85 gr $SO_2Cl_2$ wurden unter constanter Kühlung durch Wasser mit etwas Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaction begann sofort und war ohne erneuten Zusatz von $Al_2Cl_6$ nach 4 Stunden beendet. Das dabei in grossen Mengen entwickelte Gas erwies sich als ein Gemisch von $SO_2$ und HCl. Die Reactionsmasse, welche zum grössten Teil fest geworden war, wurde wiederum nach der Behandlung mit alcoholischem Ammoniak der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die Destillation dauerte etwa 5mal 12 Stunden, ohne dass jedoch eine völlige Erschöpfung des Kolbeninhalts erreicht war. Das Destillat hatte ich in vier Fractionen aufgefangen. Die erste bestand aus wenigen Tropfen Chlorthiophen, die drei folgenden waren fest. Das Gewicht dieser letzten war etwa 25 Gramm. Von einer grossen Reihe von Trennungsversuchen für die entstandenen beiden Körper will ich nun kurz den nach meiner Erfahrung besten beschreiben, resp. aus meinen Versuchen zusammenstellen. Die Fraction 4 löst man am besten in Methylalcohol oder mit wenig Wasser verdünntem Eisessig. Man erhält dann sowohl in der ersten,

wie in der zweiten Krystallisation, nadelförmige Krystalle, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren, am besten aus Äther, rein sind und den Schmelzpunkt 103° zeigen. Sie sind gewöhnlich entweder etwas bräunlich oder gelblich gefärbt.

Die Fraction 2 und 3 konnte ich nur auf folgende Weise in ihre Bestandteile, allerdings unter grossen Verlusten an Material, zerlegen. Dieselben wurden nämlich jede nochmals für sich der fractionirten Destillation mit Wasserdampf unterworfen und alsdann die je 4 erhaltenen Fractionen aus Methylalcohol krystallisirt. Die Krystalle gleichen Aussehens und gleichen Schmelzpunktes wurden jedesmal zusammengegeben und so, nachdem die ganze Reihe der Krystallisationen etwa zehnmal durchgemacht war, neben einer beträchtlichen Menge des schon erwähnten bei 103° schmelzenden Körpers etwa 2,5 gr eines bei 109° schmelzenden, in Blättchen krystallisirenden Körpers erhalten.

Der bei 103° schmelzende Körper gab bei zwei Analysen folgende Resultate:

I. Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen.

1) 0,2446 gr Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,3184 gr $CO_2$ und 0,0304 gr $H_2O$.

2) 0,3096 gr gaben ebenso 0,4048 gr $CO_2$ und 0,0373 gr $H_2O$.

II. Chlorbestimmungen.

1) 0,2133 gr Substanz gaben nach der Verbrennung mit Kalk 0,3420 gr AgCl.

2) 0,2060 gr gaben ebenso 0,3302 gr AgCl.

III. Schwefelbestimmung:

1) 0,2030 gr Substanz gaben nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 200° 0,3520 gr $BaSO_4$.

2) 0,1905 gr gaben, ebenso behandelt, 0,3280 gr $BaSO_4$.

Die Analysenresultate waren demnach:

| | I. | II. | Berechnet für $C_8H_3Cl_3S_2$: |
|---|---|---|---|
| C | 35,50 % | 35,66 % | 35,66 % |
| H | 1,38 % | 1,33 % | 1,12 % |
| S | 23,81 % | 23,65 % | 23,77 % |
| Cl | 39,69 % | 39,66 % | 39,45 % |
| | 100,38 % | 100,30 %. | |

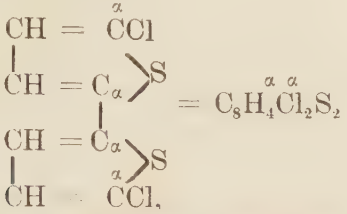
Da das Verhältnis C : Cl sehr genau gleich 8 : 3 ist, so war schon dadurch sicher, dass ein Molekül mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen vorlag. Zunächst mag nun eine nähere Beschreibung dieses Körpers Platz finden.

**Trichlordithienyl.**

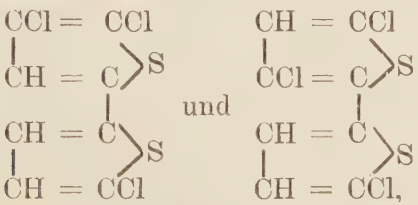
$C_8H_3Cl_3S_2$.

Dasselbe bildet aus Methylalcohol oder Eisessig krystallisirt lange dünne, schwach gelb oder gelblich braun gefärbte, aus Alcohol oder Äther kürzere, derbe Nadeln. Es ist leicht löslich in Amylalcohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, in Aceton, Schwefelkohlenstoff und Essigester, etwas weniger leicht in Äthylalcohol, Äther und Petroläther, schwerer in Methylalcohol oder mit wenig Wasser versetzten Eisessig, unlöslich in Wasser, welchem es jedoch seinen charakteristischen Geruch mitteilt. Sein constanter Schmelzpunkt liegt bei 103 °. Es ist der Oxydation leicht zugänglich, jedoch nur unter vollständiger Zerstörung, so durch $KMnO_4$ in saurer und alkalischer Lösung und durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Durch Brom tritt bei Gegenwart von Wasser auch bei 200 ° noch keine Oxydation, sondern nur eine Bromirung ein. Dieser Körper, für dessen

Constitution ich später wenigstens einige Anhaltspunkte geben kann, ist wahrscheinlich ein Derivat des αα-Dichlor-αα-Dithienyls:



welches durch Substitution noch eines H durch Cl den vorliegenden Körper liefern kann. Es giebt dann für denselben noch folgende beiden Constitutionsmöglichkeiten:



von denen keine vor der anderen den Vorzug hat.

Da die Ausbeute besonders des später zu besprechenden Dichlordithienyls so sehr minimal ist, so war es mir leider nicht möglich, den genetischen Zusammenhang desselben mit dem Trichlordithienyl darzuthun. Wohl habe ich mit kleinen Mengen versucht, das Dichlorproduct zu dem Trichlorproduct zu chloriren, desgleichen auch zu wiederholten Malen, aus beiden das Perchlorderivat darzustellen. Weder das eine, noch das andere ist mir gelungen, da es mir wegen der geringen Mengen der Versuchssubstanzen nicht möglich war, genau mit berechneten Mengen zu arbeiten. Ausserdem scheint auch ein grosser Teil der Körper beim Chloriren in anderer Weise verändert zu werden, so dass ich keine einheitlichen Verbindungen isoliren konnte. Vielleicht

gelingt es einmal mit etwas grösseren, berechneten Mengen diese Reactionen durchzuführen, ebenso wie auch die der Chlorirung des später zu besprechenden, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α-Chlortiophen erhaltenen Monochlordithienyls zu dem vorliegenden Di- und Trichlorproducte. Für die Constitutionsbestimmung wäre dies ausserordentlich wichtig.

Dass es sich hier thatsächlich um ein Dithienylderivat handelte, ging zum Teil schon aus der Analyse hervor, bei welcher besonders das Verhältnis von Kohlenstoff zu Chlor höchstens ein Multiplum zulässt, da dasselbe sich wie 8 : 3 stellt. Um nun zu beweisen, dass noch die drei Wasserstoffatome, welche noch in einem Trichlordithienyl enthalten sein mussten, vorhanden waren, bromirte ich etwa 1 gr der Substanz in folgender Weise: Dieselbe wurde in etwa 100 gr Eisessig gelöst, mit etwa 10 gr Brom versetzt und am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich aus der Lösung kurze, nadelförmige Krystalle ab; dennoch liess ich die Einwirkung des Broms noch etwa 6 Stunden dauern. Nach dieser Zeit wurde die ganze Masse in viel Wasser gegossen, mit wässeriger schwefliger Säure bis eben zur Entfernung des Broms versetzt und filtrirt. Das auf dem Filter zurückbleibende, weisse, krystallinische Pulver wurde dann in siedendem Benzol gelöst, aus welchem es beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirte; das

**Trichlortribromdithienyl**

$C_8Cl_3Br_3S_2$

bildet aus Benzol, Toluol oder Cumol krystallisirt lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln, welche den Schmelzpunkt 214—215° zeigen. Es ist mässig

löslich in heissem Benzol und Toluol, wenig in kaltem Benzol und Toluol, sowie in kaltem und siedendem Alcohol und Äther.

Eine Halogenbestimmung lieferte folgendes Resultat.

0,1372 gr gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,2700 gr Halogensilber.

| Gefunden: | Berechnet für $C_8Cl_3Br_3S_2$: |
|---|---|
| Br+Cl 68,7 % | 68,4 %. |

0,2188 gr des Halogensilbers verloren beim Erhitzen im Chlorstrome 0,0295 gr an Gewicht; daraus folgt:

| Gefunden: | Berechnet für $C_8Cl_3Br_3S_2$: |
|---|---|
| Br 47,9 % | 47,4 %. |
| Cl 20,8 % | 21,0 %. |

Das zweite bei der Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Tiophen erhaltene Product war das

**Dichlordithienyl**

$C_8H_4Cl_2S_2$.

Das Dichlordithienyl stellt aus Methylalcohol oder Eisessig krystallisirt grosse, schwach gelblich gefärbte, dünne Blättchen dar, welche den Schmelzpunkt 109 –110 ° zeigen. Es ist leicht löslich in den aromatischen Kohlenwasserstoffen und den übrigen beim Trichlorproduct aufgezählten Lösungsmitteln, wenig schwerer in Methylalcohol oder Eisessig, unlöslich in Wasser.

Analyse:

I.

1) 0,1760 gr gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,2590 gr $CO_2$.

2) 0,2138 gr gaben ebenso 0,3210 gr $CO_2$ und 0,0369 gr $H_2O$.

II.

0,1402 gr gaben nach der Zerstörung durch Salpetersäure im Rohr 0,2740 gr $BaSO_4$.

III.

0,1446 gr gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,1796 gr AgCl.

Daraus ergiebt sich:

| | Gefunden: | | Berechnet |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | für $C_8H_4Cl_2S_2$: |
| C | 40,13 % | 40,94 % | 40,85 % |
| H | 2,07 % | 1,92 % | 1,70 % |
| Cl | 30,75 % | | 30,22 % |
| S | 26,84 % | | 27,23 % |
| | 99,79 %. | | |

Die zweite Kohlenwasserstoffbestimmung konnte mit einer etwas reineren Substanz ausgeführt werden.

Auch bei dem Dichlordithienyl stellte ich nun, um den Nachweis für die noch vorhandenen Wasserstoffatome zu erbringen, das Perbromderivat dar und zwar in derselben Weise, wie ich beim Trichlordithienyl angegeben habe.

So erhielt ich das

**Dichlortetrabromdithienyl**

$C_8Cl_2Br_4S_2$.

Dasselbe bildet aus Benzol oder Toluol krystallisirt kurze, stark glänzende, meist etwas rötlichgelb gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 221 bis 222° liegt.

Eine Halogenbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1315 gr Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,2456 gr Halogensilber.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| Br+Cl | 70,3 % | 70,9 %. |

0.1144 gr dieses Halogensilbers verloren beim Glühen im Chlorstrom 0,0196 gr an Gewicht.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_8Cl_2Br_4S_2$: |
|---|---|---|
| Br | 57,6 % | 58,1 % |
| Cl | 12,7 % | 12,8 % |

Das Dichlortetrabromdithienyl ist sehr schwer löslich in Alcohol und Äther, leichter in Benzol, Toluol und den anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Da bei der Einwirkung von $Al_2Cl_6$ auf ein Gemisch von Tiophen und $SO_2Cl_2$ als Nebenproduct Chlorthiophen resultirte, so konnte der Gedanke nahe liegen, dass dieses das zuerst gebildete Product gewesen sei, welches dann vielleicht durch die condensirende Wirkung des Aluminiumchlorids für sich, oder durch dieses bei Gegenwart von $SO_2Cl_2$ in Dithienylderivate übergeht. Ich suchte nun eine Condensation des Chlorthiophens zu einem Dithienylderivat zu erreichen, bei welcher man die Reaction vollständig verfolgen könnte; als ein zu diesem Zweck geeignetes Mittel erschien mir die concentrirte Schwefelsäure.

Bevor ich jedoch dieses weiter ausführe, gebe ich noch die Art der Darstellung des Monochlorthiophens an, da ich dieselbe mittels $SO_2Cl_2$ ausführte.

Ein Gemisch von 50 gr Tiophen mit 85 gr $SO_2Cl_2$ und 100 gr wasserfreiem Äther wurde mit etwas Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaction verlief scheinbar ebenso, wie ohne Ätherzusatz; jedoch ging nach dem Ausschütteln des Reactionsproductes mit Wasser bei der Destillation mit Wasserdampf ziemlich viel eines Öles in die Vorlage über, während im Kolben eine harte, braune Masse zurückblieb, wie

auch bei den vorhergehenden Reactionen. Aus diesen Rückständen konnte in keinem Falle ein krystallinischer oder sonst einheitlicher Körper isolirt werden. Zu erwähnen ist vielleicht, dass derselbe sich teilweise in Benzol oder Petroläther löste unter Bildung einer braunen, stark grün fluorescirenden Lösung.

Das überdestillirte Öl wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt; sein Gewicht betrug 45 gr. Bei der fractionirten Destillation erhielt ich neben etwas unverändertem Tiophen 38 gr reines, von 129 bis 131 ° siedendes Monochlortiophen.

Um nun nachzuweisen, ob dieses die α- oder β-Verbindung sei, führte ich dasselbe nach der Fittig'schen Synthese mittels Normalpropylbromid und Natrium in Propylthiophen über. Die Ausbeute betrug nur 3 gr von 155 bis 160 ° siedendes Propylthiophen, aus welchem ich durch Oxydation mit $KMnO_4$ die bei 126 ° schmelzende α-Thiophensäure erhalten konnte.

### Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Monochlorthiophen.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir nochmals nach der besprochenen Methode etwa 40 gr Monochlorthiophen dar und brachte dies mit der etwa fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure zusammen. Nachdem ich kurze Zeit mit derselben durchgeschüttelt hatte, trat unter Aufschäumen und Braunwerden der Masse eine starke Salzsäureentwicklung ein. Ich liess die Reaction nun so lange stehen, bis sämmtliches, auf der Schwefelsäure schwimmende Öl verschwunden war, goss die braune Masse in viel kaltes Wasser und gab dieses Gemisch direct in einen grossen Kolben, um dasselbe mit

Wasserdampf zu destilliren. Das Destillat erstarrte in der Vorlage und wurde in 4 verschiedenen Fractionen aufgefangen, deren Schmelzpunkte folgende waren:

I. 39—40°, II. 40—41°, III. 40—42°, IV. 42—48°.

Es gelang mir leider nicht, durch Krystallisation oder öftere Destillation mit Wasserdampf aus diesen Producten eine Substanz rein zu gewinnen, indem dieselben bei fortlaufender Krystallisation immer noch den Schmelzpunkt änderten. Eine Chlorbestimmung einer über 40° schmelzenden Krystallisation gab statt der für $C_8H_5ClS_2$ 17.6% Chlor 20.1%, während eine bei 39—40° schmelzende Krystallisation 18,9% Chlor ergab. Hierdurch war also wenigstens erwiesen, dass eine Halogenübertragung, wie sie durch Schwefelsäure bei halogenirten, aromatischen Kohlenwasserstoffen häufig eintritt, nicht stattgefunden hatte. Desgleichen spricht dafür, dass als Nebenproduct bei der Reaction nicht Thiophensulfosäure, sondern Chlorthiophensulfosäure entstand. Da nun ausser Salzsäure kein anderes Gas nachgewiesen wurde, so musste dieselbe schon aus zwei Molekülen des Chlorthiophens ausgetreten sein, und Monochlordithienyl sich gebildet haben, wenn nicht ein völliger Zerfall des Moleküls eingetreten sein sollte. Für ein Dithienylderivat spricht endlich noch die Löslichkeit der Verbindung in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher sie durch Wasser unverändert wieder abgeschieden wird. Für den endgültigen Beweis des Vorhandenseins eines Monochlordithienyls führte ich nun die Bromirung durch mehrstündiges Erwärmen mit Brom in Eisessiglösung aus. Aus der Lösung schieden sich schon nach kurzer Einwirkung des Broms nadelförmige Krystalle ab, jedoch wurde zwecks vollständiger Bromirung das Erwärmen im Wasserbade noch etwa 5 Stunden fortgesetzt. Beim

Eingiessen der Masse in Wasser schied sich dann eine krystallinische Masse ab, welche abfiltrirt und mit wenig schwefliger Säure von anhängendem Brom befreit wurde. Nach dem Trocknen wurde dieselbe in siedendem Toluol gelöst, aus welchem sich beim Erkalten lange, weisse, nadelförmige Krystalle abschieden. Es war dies das

**Monochlorpentabromdithienyl.**

$C_8ClBr_5S_2$.

Dieser Körper bildet, aus Benzol oder Toluol krystallisirt, lange, oft etwas flache, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 238—240°. Es ist in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alcohol, Äther, Petroläther etc. fast unlöslich oder sehr schwer löslich.

Eine Halogenbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2018 gr lieferten 0,3650 gr Halogensilber.

| | Berechnet für $C_8ClBr_5S_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cl+Br | 73,1 % | 72,7 %. |

0,1986 gr des erhaltenen Halogensilbers verloren beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0408 gr an Gewicht.

| | Berechnet für $C_8ClBr_5S_2$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Br | 67,2 % | 66,8 %. |
| Cl | 15,9 % | 15,9 %. |

Schwefelbestimmung nach Carius.

0,1995 gr gaben 0,1585 gr $BaSO_4$.

| | Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|---|
| S | 10,9 % | 10,7 %. |

Das Monochlorpentabromdithienyl entstand aus allen Krystallisationen des Monochlordithienyls in gleicher Weise und gleicher Reinheit, so dass die

Verunreinigung des letzteren scheinbar oxydirt wurde. Dies fiel besonders bei den Krystallisationen auf, welche am unreinsten waren und daher auch die geringste Ausbeute des bromirten Productes ergaben.

Die bei der Destillation des Einwirkungsproductes von Schwefelsäure auf Chlorthiophen im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde zur Isolirung der entstandenen Sulfonsäuren mit Bariumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Aus dieser Lösung schieden sich nach dem Eindampfen bis zur Krystallhaut aus Krystalldrusen bestehende Krusten des Bariumsalzes aus. Dasselbe wurde darauf nochmals aus 50 % Alcohol umkrystallisirt. Es erwies sich als ein chlorthiophensulfonsaures Barium. Das Bariumsalz einer Thiophensulfonsäure konnte nicht nachgewiesen werden; vielmehr bestanden alle Krystallisationen aus dem chlorirten Product.

**Chlorthiophensulfonsaures Barium**

$(C_4ClH_2SSO_3)_2Ba+2\,H_2O$

krystallisirte aus 50 % Alcohol in festen, aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestehenden Drusen.

Analyse.

Eine Wasserbestimmung konnte nicht direct ausgeführt werden, da das Salz sich schon bei 110° zersetzte.

Bariumbestimmung.

0,5805 gr gaben 0,2395 gr $BaSO_4$.

Schwefelbestimmung.

0,1866 gr lieferten 0,3036 gr $BaSO_4$.

Chlorbestimmung.

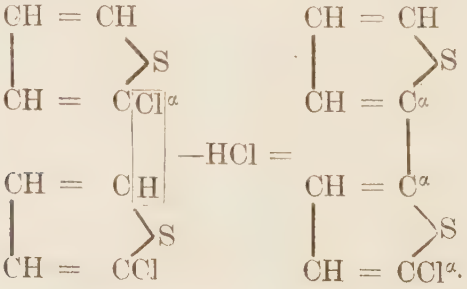
0,1490 gr lieferten 0,0745 gr AgCl.

| | Gefunden: | Berechnet für $(C_4H_2ClSSO_3)_2Ba+2H_2O$: |
|---|---|---|
| S | 22,36 % | 22,54 % |
| Ba | 24,26 % | 24,12 % |
| Cl | 12,38 % | 12,50 %. |

Eine Constitutionsbestimmung dieses Salzes lag nicht im Plane der Arbeit.

Zum Schlusse mögen noch einige theoretische Betrachtungen betreffs der Constitution der bei der Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Thiophen entstandenen Producte folgen:

Da das Dichlordithienyl einen höheren Schmelzpunkt besitzt, als das gleichzeitig entstandene Trichlordithienyl, so ist dadurch sehr wahrscheinlich, dass das Dichlorproduct eine symmetrische Constitution besitzt. Ich brauche nur der vielen Beispiele zu gedenken, welche sich in dieser Richtung in der aromatischen Reihe finden. Es kommt nun jedoch noch darauf an, zu ermitteln, an welcher Stelle die Bindung der beiden Thiophenreste stattgefunden hat. Dafür kann vielleicht die Reaction des Monochlorthiophens mit Schwefelsäure einen Anhalt geben: der Verlauf derselben lässt sich nämlich, abgesehen von der daneben auftretenden Sulfurirung, welche mit Recht als zu dieser Condensation in keiner Beziehung stehend anzunehmen ist, folgendermassen darstellen:



Es ist also wenigstens der eine Thiophenrest, aus welchem das Chlor ausgetreten ist, an der $\alpha$-Stelle mit dem anderen verbunden. Wegen der Symmetrie und deswegen, weil bei fast allen Reactionen des Thiophens, bei welchen ein H durch ein Element oder einen Rest direct ersetzt wird, eine $\alpha$-Verbindung resultirt, so ist schon aus diesen Gründen die doppelte $\alpha$-Stellung anzunehmen. Das zweite, in der Verbindung verbleibende Chloratom hat dadurch gleichfalls $\alpha$-Stellung.

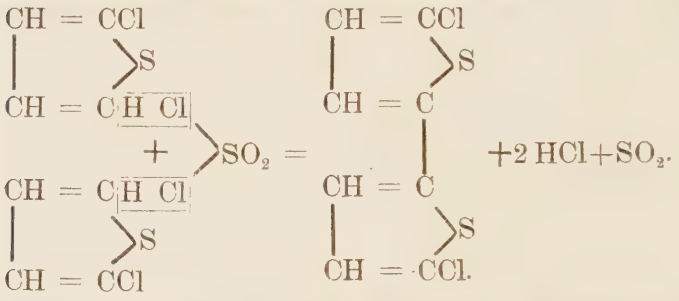
Ähnlich dieser Condensation wird jedenfalls auch die durch das Chlorid der Schwefelsäure $SO_2Cl_2$ herbeigeführte Reaction verlaufen sein, da das Aluminiumchlorid, wie ich durch Versuche feststellte, auf Monochlorthiophen allein nicht in dem Sinne der Bildung eines Dithienylderivates reagirte, sondern eine völlige Zersetzung einleitete. Hinzu kommt noch, dass bei gemässigter Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Thiophen nur Monochlorthiophen entstand und ebenso noch teilweise bei der Condensationsreaction, so dass wahrscheinlich die Bildung der Dithienylproducte in folgenden Phasen verläuft:

1) $$\begin{array}{l} CH = CH \\ | \qquad\quad \rangle S + SO_2Cl_2 \\ CH = CH \end{array} = \begin{array}{l} CH = CH \\ | \qquad\quad \rangle S + SO_2 + HCl, \\ CH = CCl \end{array}$$

2) $$\begin{array}{l} CH = CH \\ | \qquad\quad \rangle S \\ CH = C\boxed{Cl} \\ \qquad\quad | \\ CH = C\boxed{H} \\ | \qquad\quad \rangle S \\ CH = CCl \end{array} + \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array}\rangle SO_2 = \begin{array}{l} CH = CCl \\ | \qquad\quad \rangle S \\ CH = C \\ \qquad\quad | \\ CH = C \\ | \qquad\quad \rangle S \\ CH = CCl \end{array} + SO_2 + 2HCl,$$

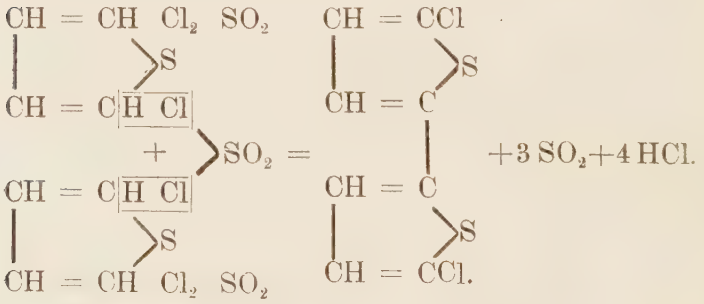
3) $C_8H_4Cl_2S_2 + SO_2Cl_2 = C_8H_3Cl_3S_2 + SO_2 + HCl.$

Für die zweite Phase der Reaction kommt allerdings noch folgende Möglichkeit in Betracht, welche jedoch aus denselben Gründen, wie die noch zu besprechende, weniger wahrscheinlich ist:



Diese Gleichung würde allerdings die Bildung des symmetrischen Dichlordithienyls am besten erklären.

Will man jedoch eine vorherige Bildung von $C_4H_3ClS$ nicht annehmen, so erklärt sich die Reaction auch nach der Gleichung:



In diesem Falle tritt dann die Condensation dadurch ein, dass die beiden H-Atome der Thiophen-Gruppen zugleich durch ein Molekül $SO_2Cl_2$ eliminirt werden, und dann die beiden Reste sich vereinigen. Gegen diese Erklärung ist jedoch einzuwenden, dass jedenfalls viel leichter die freien Valenzen an den Kohlenstoffatomen durch Hinzutritt von Cl aus

weiteren $SO_2Cl$ [illegible] seitige Bindung.

Auch nach dieser Erklärung sind die beiden Chloratome, wie die Bindung der [illegible] der grössten Wahrscheinlichkeit [illegible] gleich dafür nicht, wie nach der ersten Erklärung ein Beweis geliefert werden kann.

Eine endgültige Entscheidung über die Constitution dieser Körper wird wohl nicht eher erhalten werden können, als es gelingt, sowohl ein [illegible] Dithienyl, wie ein [illegible] Derivate derselben mit Sicherheit darzustellen.

## Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf einige Aminbasen in Form ihrer Chlorhydrate.

Die bis dahin beobachteten Reactionen des Sulfurylchlorids mit aromatischen Aminbasen, bei welchen allerdings immer mit den freien Basen gearbeitet wurde, haben in jedem Falle nur eine Chlorirung ergeben. Um nun zu versuchen, ob nicht das Sulfurylchlorid auch unter Umständen andere Producte, wie Sulfamide oder auch analog dem Thionylchlorid, welches Verbindungen der Form RNSO bildet, solche der Zusammensetzung $RNSO_2$ bilden könne, machte ich folgende Versuche.

Trockenes salzsaures Anilin wurde im gepulverten Zustande mit ziemlich viel Tetrachlorkohlenstoff übergossen, und in diese Mischung das für gleiche Molekularmengen berechnete Gewicht von $SO_2Cl_2$ gebracht. Bei dem darauf folgenden, gelinden Erwärmen trat eine ruhige Reaction unter teilweiser Auflösung des Anilinchlorhydrates und unter Entwicklung von viel $SO_2$ und HCl ein. Nach Beendigung der Reaction wurde das unveränderte $C_6H_5NH_2HCl$ von der violettbraun gefärbten Chlorkohlenstofflösung abfiltrirt, aus welcher sich nach dem Eindampfen bis zur Krystallhaut lange Nadeln absetzten. Dieselben zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Alcohol den Schmelzpunkt 78°, enthielten wohl viel Chlor, aber keinen Schwefel und stellten somit das Trichloranilin dar.

Dieselben Reactionen führte ich nun auch mit dem salzsauren Mesidin und Pseudocumidin aus, erhielt hier aber kein isolirbares Chlorirungsproduct, sondern eine braune, dickflüssige Masse von etwas

stechendem Geruch, welcher sich auch nach öfterem Auswaschen mit Wasser nicht entfernen liess. Dieselbe enthielt viel Chlor, aber keinen Schwefel. Bei Zugabe einer Lösung von KOH in Methylalcohol erfolgte unter starker Erwärmung und Abscheidung von KCl eine heftige Reaction, welche jedoch kein fassbares Product lieferte.

Es ist demnach vielleicht möglich, dass nach völliger Chlorirung des Kerns in diesen Verbindungen auch die Seitenketten chlorirt wurden.

Endlich machte ich noch einen Versuch mit p-Nitranilin, welches so ausserordentlich leicht mit $SOCl_2$ zur Thionylverbindung wird, indem ich zu einer Benzollösung desselben einen geringen Überschuss von $SO_2Cl_2$ gab und 24 Stunden stehen liess. Auch hier erhielt ich nur Dichlornitraanilin, welches an seinem Schmelzpunkt 188–190° als die Verbindung

$$C_6H_2 \begin{cases} NH_2\ 1 \\ NO_2\ 4 \\ Cl_2\ 2.\ 6 \end{cases}$$

erkannt wurde.

### Einwirkung von $SO_2Cl_2$ auf Jodbenzol.

Beim Zusammenbringen von wenig Jodbenzol in ätherischer Lösung mit $SO_2Cl_2$ hatte Herr Professor Töhl bemerkt, dass sich unter Erwärmung ein gelber, krystallinischer Körper ausschied, welchen er alsbald als das schon von Willgerodt dargestellte Benzoljodidchlorid erkannte. Als ich darauf diese Reaction mit berechneten, grösseren Mengen anstellen wollte, gelang mir dieselbe nicht, auch wenn ich am Rückflusskühler erwärmte. Ich hatte nun bemerkt, dass bei der Reaction im Kleinen die Bildung des Jodidchlorids vom Rande des Reagensglases ausging, und so nahm ich denn an,

dass die Feuchtigkeit der Luft in diesem Falle mitgewirkt habe. In der That bestätigte sich diese Annahme, denn als ich zu dem vorhandenen Gemisch von Jodbenzol, $SO_2Cl_2$ und Äther etwas Wasser hinzusetzte, begann die Reaction alsbald, und in kurzer Zeit war die ganze Lösung von den gelben Krystallen des Benzoljodidchlorids erfüllt. Bei noch mehreren anderen Versuchen musste ich gleichfalls erst die Reaction durch Wasserzusatz einleiten; zuweilen sogar genügte einmaliger Zusatz noch nicht. und es trat erst nach Zusatz von mehr $SO_2Cl_2$ und darauf von noch etwas Wasser die Reaction ein. Die Ausbeuten an Jodidchlorid sind ausserordentlich gut.

Eine etwas grössere Menge von $C_6H_5JCl_2$ war längere Zeit unbeachtet in einer mit Glasstöpsel versehenen Glasflasche, welche in einer teilweise mit Kalk gefüllten Blechbüchse stand, stehen geblieben. Beim Öffnen derselben nach etwa zwei Monaten zeigte sich, dass die ganze Masse des Jodidchlorids verflüssigt war und zwar unter Entwicklung von Salzsäure. Bei einer Destillation der Flüssigkeit ging fast die ganze Menge zwischen 220 und 230° über. Beim Erkalten erstarrte dieselbe alsdann zum Teil in grossen, flachen Krystallen.

Eine Analyse des Gemisches zeigte, dass Chlorjodbenzole vorlagen.

0,2726 gr gaben 0,4314 gr Halogensilber.

| Gefunden: | Berechnet für $C_6H_4ClJ$: |
|---|---|
| Cl+J 67,9 % | 68,1 %. |

Aus diesem Chlorjodbenzol entstand schon beim Übergiessen mit $SO_2Cl_2$ und wenig Äther sofort das betreffende Jodidchlorid.

**Einwirkung von $SO_2Cl_2$, sowie von $SO_2+Cl_2$ und $SO_2+Br_2$ auf Eisessig.**

1. Mischt man gleiche Moleküle Essigsäure und $SO_2Cl_2$, so beginnt bald eine Reaction unter stürmischer Entwicklung von $SO_2$ und HCl, welche viel $SO_2Cl_2$ in Dampfform mitreissen, desgleichen eine geringe Menge gebildeten Acetylchlorids. Beide konnten in einer mit Eis gekühlten Vorlage verdichtet werden. Das Hauptproduct bestand zum grossen Teil aus unveränderter Essigsäure, zum anderen aus Monochloressigsäure, von 180—190° siedend.

2. Da bei dieser Reaction das Sulfurylchlorid nicht ausgenutzt werden konnte, so brachte ich ein molekulares Gemenge von Eisessig und $SO_2Cl_2$ in eine geschlossene Bombe und erhitzte etwa 4 Stunden auf 110°. Nach dem Erkalten war fast der ganze Inhalt der Röhre krystallisirt. Beim Öffnen der Bombe entwich viel $SO_2$ und HCl, und das Reactionsproduct gab etwa zu dreiviertel reine Monochloressigsäure.

3. Zuletzt führte ich die Reaction noch in der Weise aus, dass ich in siedenden Eisessig langsam $SO_2Cl_2$ tropfen liess. Es trat hier jeder Tropfen in Reaction; nach kurzer Zeit fiel das eingesenkte Thermometer auf 60° und hielt sich auch im weiteren Verlauf auf dieser Temperatur. Es zeigte sich, dass mässige Mengen Acetylchlorid gebildet waren, welche den Siedepunkt so herabsetzten. Daneben war wiederum etwas Monochloressigsäure entstanden.

**Einwirkung von $SO_2+Cl_2$ auf siedenden Eisessig.**

In 200 gr siedenden Eisessig wurde innerhalb sechs Stunden ohne Zutritt von directem Sonnenlicht die aus 500 gr 33 % Chlorkalk mit Salzsäure ent-

wickelte Menge Chlor, und durch dasselbe Rohr zu gleicher Zeit mit etwa $^1/_3$ der Geschwindigkeit des Chlorstroms $SO_2$ hindurch geleitet. Es wurde so fast alles Chlor absorbirt, indem neben der schwefligen Säure viel Salzsäure und etwas Acetylchlorid neben $SO_2Cl_2$ entwichen.

Das Reactionsproduct gab bei zweimaliger fractionirter Destillation die folgenden Fractionen:

I.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 100 | bis | 140 ° | : | 75 gr, |
| 140 | „ | 150 ° | : | 40 gr, |
| 150 | „ | 160 ° | : | 30 gr, |
| 160 | „ | 190 ° | : | 80 gr, |
| | | Rest | : | 20 gr. |

II.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 100 | bis | 140 ° | : | 120 gr. |
| 140 | „ | 160 ° | : | 13 gr, |
| 160 | „ | 182 ° | : | 12 gr, |
| 182 | „ | 190 ° | : | 75 gr. |

Letztere Fraction stellte reine Monochloressigsäure dar, welche in der Vorlage erstarrte und den Schmelzpunkt 60 bis 62 ° zeigte.

Zum Vergleich wurde unter genau denselben Verhältnissen die von Russanow als so ausserordentlich günstig angegebene Methode der Darstellung von Monochloressigsäure durch Chlorirung bei Gegenwart von 8 % amorphem Phosphor ausgeführt.

Aus 200 gr Eisessig und 500 gr Chlorkalk erhielt ich so nach der zweiten Destillation

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| von 100 | bis | 140 ° | : | 125 gr, |
| „ 140 | „ | 160 ° | : | 20 gr, |
| „ 160 | „ | 182 ° | : | 8 gr, |
| „ 182 | „ | 190 ° | : | 68 gr. |

Es scheint danach die Darstellung mittels Chlor und $SO_2$ vorteilhafter zu sein.

Auch die Bromirung des Eisessigs wird durch die Gegenwart von $SO_2$ beträchtlich beschleunigt, so dass ich nach dem Einleiten von mit Brom beladenem Schwefligsäuregas in siedenden Eisessig, auf welchen Brom allein sonst nur wenig einwirkt, reichliche Mengen von Monobromessigsäure erhielt.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinen verehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Michaelis und Herrn Professor Dr. Töhl für ihren stets freundlichen Rat, welchen sie mir bei meiner Arbeit zuteil werden liessen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.